

**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE GRAFEN NANOŞERİT
ESASLI CAM FİBER-KARBON PLATFORM ÜZERİNDE
TRİKLOSAN TAYİNİ**

**DETERMINATION OF TRICLOSAN ON GRAPHENE
NANORIBBON BASED GLASS FIBER-CARBONACEOUS
PLATFORM VIA ELECTROCHEMICAL METHOD**

SERAP AĞA

PROF. DR. F. BETÜL KAYNAK

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

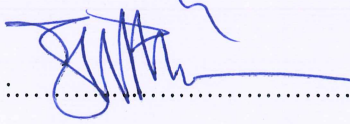
NANOTEKNOLOJİ ve NANOTIP Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

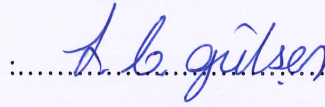
2018

SERAP AĞA'nın hazırladığı "Elektrokimyasal Yöntemle Grafen Nanoşerit Esaslı Cam Fiber-Karbon Platform Üzerinde Triklosan Tayini" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

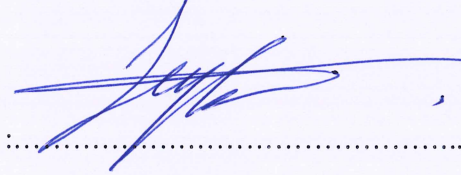
Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ
Başkan


.....

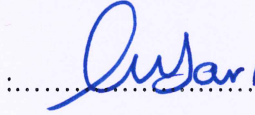
Prof. Dr. F. Betül KAYNAK
Danışman


.....

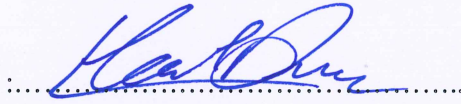
Prof. Dr. Leyla YILDIRIM
Üye


.....

Prof. Dr. Musa SARI
Üye


.....

Doç. Dr. Memed DUMAN
Üye


.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarda kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent, vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinleri yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

☐ **Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, teziniz arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

☒ **Tezimin/Raporumun 11/06/2021 tarihine kadar erişime açılmasını ve bir kısmı veya tamamının (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) fotokopisinin alınmasını istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmının veya tamamının fotokopisi alınabilir.)

☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmının veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

☐ **Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

11/06/2018



İmza
Serap AĞA

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

11/06/2018



SERAP AĞA

ÖZET

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE GRAFEN NANOŞERİT ESASLI CAM FİBER-KARBON PLATFORM ÜZERİNDE TRİKLOSAN TAYİNİ

Serap AĞA

Yüksek Lisans Tezi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. F. Betül KAYNAK

Haziran 2018, 90 Sayfa

Karbon malzemeler, karbonun sahip olduğu benzersiz özellikler nedeniyle sağlık, tekstil, ve elektronik gibi birçok farklı alanda yaygın kullanıma sahiptir. Kömür katranı da ekonomik olması ve yüksek miktarda karbon içermesi nedeniyle karbon malzemeler için öncü kabul edilmektedir.

Bu çalışma kapsamında çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve karbon nanotüplerin kimyasal oksidasyonu sonucunda elde edilen grafen nanoşeritler (GNR) cam fiber - kömür katranı karışımı içerisine dop edilmiştir. Örneklerin yapısal ve elektriksel özelliklerinin anlaşılabilmesi için X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Raman spektroskopisi, dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır.

Karakterizasyon sonucu cam fiber – kömür katranı karışımı içerisine grafen nanoşerit dop edilmesi ile üretilen örneğin (GF-CTP-GNR) yapısında oksitlenmiş karbon türlerinin varlığı ve GF-CTP-GNR'nin diğer örneklerle göre daha düzensiz yapıda olduğu tespit edilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinin ardından üretilen malzemeler preslenerek disk elektrot haline getirilmiş ve bu elektrotların triklosan tayininde kullanılabilirliği test edilmiştir.

Elde edilen karakterizasyon verileri ışığında performansı en yüksek elektrotun GF-CTP-GNR olduğu belirlenmiştir. Performansı en yüksek elektrot üzerinde gerçek

numune analizi yapılmıştır. Gerçek numune olarak dört farklı çeşme suyu kullanılmış ve geliştirilen yöntemin doğruluğu ve kesinliği test edilmiştir. Elde edilen veriler grafen nanoşerit katkılı elektrotun doğruluk ve kesinliğinin yüksek olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen nanoşerit, karbon elektrot, kömür katranı, cam fiber, çok duvarlı karbon nanotüp, XRD, XPS, Raman, CV, EIS, SEM.



ABSTRACT

DETERMINATION OF TRICLOSAN ON GRAPHENE NANORIBBON BASED GLASS FIBER-CARBONACEOUS PLATFORM VIA ELECTROCHEMICAL METHOD

Serap AĞA

Master of Science, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. F. Betül KAYNAK

June 2018, 90 Pages

Carbon materials have an extensive usage on many areas of utilization, like healthcare, textile, and electronics, due to unique characteristic features of carbon. Coal tar accepted as primer material by the reasons of economical cost and contains high amounts of carbon.

Within the context of the study, graphene nanoribbons (GNR), obtained by chemical oxidation of multi walled carbon nanotubes (MWCNT) and carbon nanotubes, are doped into glass fiber–coal tar mixture. To determine samples' structural and electrical properties, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) characterisation methods had been used.

The result of characterisations revealed that, sample (GF-CTP-GNR), which produced via graphene nanoribbon doping into glass fiber–coal tar mixture, have existing oxidized carbon in structure and GF-CTP-GNR has more disordered structure compared to other samples.

After characterisation processes, produced materials pressed into disc electrodes and observed and tested that, these electrodes can be used to determination of triclosan.

Due to obtained data, top performing electrode is determined GF-CTP-GNR among the samples. Real sample analysis has been made with the top performing electrode. Four different tap water were used as real samples, and the precision and accuracy of the method being developed has been tested.

Keywords: Graphene nanoribbon, carbon electrode, coal tar pitch, glass fiber, multiwalled carbon nanotube, XRD, XPS, Raman, CV, EIS, SEM.



TEŞEKKÜR

Öncelikle beni laboratuvarına kabul eden, çalışmalarımı yapabilmem için elindeki tüm imkanları sağlayan, çalışmalarım sırasında kullanmış olduğum örneklerin üretimi esnasında ve tez çalışmam boyunca bana zaman ayırarak yardımlarını esirgemeyen ve bilgileriyle sahip olduğum bilimsel bakış açısının gelişmesine yardımcı olan Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ'a,

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak bana yol gösteren, her daim bana sabır gösteren değerli danışmanım Prof. Dr. F. Betül KAYNAK'a,

Hayatım boyunca hep yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bu sürecin her anında bana güvendiklerini hissettiren aileme,

En içten sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİK.....	i
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Triklosan ve Özellikleri	3
2.2. Karbon Bazlı Malzemeler.....	5
2.2.1. Kömür Katranı.....	6
2.2.2. Karbon Nanotüpler.....	7
2.2.3. Grafen ve Türevleri	10
2.3. Modifiye Karbon Elektrotlar	12
2.3.1. Camsı Karbon Elektrotlar	12
2.3.2. Karbon Pasta Elektrotları.....	13
2.3.3. Karbon Fiber Elektrotları.....	13
2.3.4. Elmas Elektrotlar.....	14
2.4. Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu	14
2.4.1. Spektroskopik ve Mikroskopik Karakterizasyon Yöntemleri	15
2.4.1.1. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	15
2.4.1.2. Raman Spektroskopisi	17
2.4.1.3. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD).....	22
2.4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	25
2.4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri	28
2.4.2.1. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	30
2.4.2.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	33
2.5. Nanosensörler ve triklosan tayini.....	33
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	35

3.1.	Kullanılan Araç-Gereç, Cihaz ve Sarf Malzemeler	35
3.2.	Modifiye Elektrotların Hazırlanması	36
3.2.1.	Cam Fiberlerin Temizlenmesi	36
3.2.2.	Grafen Nanoşeritlerin Hazırlanması	37
3.2.3.	Karbon Nanotüp ve Grafen Nanoşerit Elektrotların Hazırlanması	39
3.3.	Elektrotların Karakterizasyonu ve Optimizasyonu	41
3.4.	Triklosanın Elektrokimyasal Ölçümü ve Kalibrasyon Çalışması	42
4.	DENEYSEL VERİLER	43
4. 1.	Karakterizasyon Bulguları.....	43
4.1.1.	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Verileri.....	43
4.1.2.	X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) Verileri.....	52
4.1.3.	Raman Spektroskopisi Verileri	56
4.1.4.	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Verileri	59
4.1.5.	Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	62
4.2.	Triklosan için Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemi Geliştirilmesi.....	67
5.	SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER	81
6.	KAYNAKÇA.....	83
	ÖZGEÇMİŞ.....	90

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bisefenol ailesinin biyosit bileşimi, triklosan	3
Şekil 2.2. Karbon Malzemeler a) Grafit b) Elmas c) Fulleren d) Karbon Nanotüp e) Karbon Nanofiber f) Grafen.....	6
Şekil 2.3. a) Grafen tabakasının şematik petek yapısı b) kısmen kıvrılmış grafen tabakası c) tabakanın kıvrılmasıyla oluşan tek duvarlı karbon nanotüp.....	8
Şekil 2.4. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler	9
Şekil 2.5. XPS cihazının temel bileşenleri.....	16
Şekil 2.6. IR ve Raman mekanizmaları arasındaki farklar	18
Şekil 2.7 Polarize elektromanyetik radyasyon	18
Şekil 2.8. Örnek üzerinden saçılan ışın türleri	20
Şekil 2.9. Raman spektrometresini oluşturan bileşenler	20
Şekil 2.10. XRD cihazının temel bileşenleri	21
Şekil 2.11. Bragg şartı.....	23
Şekil 2.12. Ölçümlerde kullanılan PANalytical X'Pert Pro MPD Cihazı	24
Şekil 2.13. SEM cihazının temel bileşenleri.....	26
Şekil 2.14. Elektron numune etkileşimi	26
Şekil 2.15. Ölçümlerin gerçekleştirildiği FEI QUANTA 200F model SEM cihazı	28
Şekil 2.16. Dönüşümlü voltametrik deneyde potansiyel zaman uyarım sinyali	31
Şekil 2.17. Geri dönüşümlü bir redoks işlemi için tipik bir dönüşümlü voltamogram.....	31
Şekil 3.1. Üçlü elektrot sistemi şeması	35
Şekil 3.2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektroanalizör ve elektrot sistemi	36
Şekil 3.3. Elektrotların yapımında kullanılan malzemelerin pirolizlenmemiş hali.....	37
Şekil 3.4. Santrifüj işleminin yapıldığı ultrasantrifüj cihazı	38
Şekil 3.5. Karbon nanotüplerin kimyasal yükseltgenmesi ile grafen nanoşeritlerin hazırlanması.....	38
Şekil 3.6. Karbonizasyon işlemlerinde kullanılan kamaralı tüp fırın	39
Şekil 3.7. Ögütme işlemlerinin yapıldığı cihaz	40
Şekil 3.8. Karbonize edilmiş disk elektrotların çalışma elektrotu olarak kullanıldığı teflon sistem	41
Şekil 4.1. GF-CTP için geniş aralık XPS spektrumu	44
Şekil 4.2. GF-CTP için yüksek çözünürlüklü O1s dar bölge XPS spektrumu	45

Şekil 4.3. GF-CTP için yüksek çözünürlüklü C1s dar bölge XPS spektrumu	45
Şekil 4.4. GF-CTP-MWCNT için geniş aralık XPS spektrumu	46
Şekil 4.5. GF-CTP-MWCNT için yüksek çözünürlüklü O1s dar bölge XPS spektrumu....	47
Şekil 4.6. GF-CTP-MWCNT için yüksek çözünürlüklü C1s dar bölge XPS spektrumu	47
Şekil 4.7. GF-CTP-GNR için geniş aralık XPS spektrumu	48
Şekil 4.8. GF-CTP-GNR için yüksek çözünürlüklü O1s dar bölge XPS spektrumu	49
Şekil 4.9. GF-CTP-GNR için yüksek çözünürlüklü C1s dar bölge XPS spektrumu	50
Şekil 4.10. GF-CTP için XRD deseni	53
Şekil 4.11. GF-CTP-MWCNT için XRD deseni.....	53
Şekil 4.12. GF-CTP-GNR için XRD deseni.....	54
Şekil 4.13. GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR malzemelerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması	54
Şekil 4.14. GF-CTP'nin Raman Spektrumu	57
Şekil 4.15. CTP-MWCNT'nin Raman Spektrumu	57
Şekil 4.16. CTP-GNR için Raman Spektroskopisi	58
Şekil 4.17. GF'in çeşitli büyütme SEM görüntüleri	60
Şekil 4.18. GF-CTP'nin çeşitli büyütme SEM görüntüleri	60
Şekil 4.19. GF-CTP-MWCNT'nin çeşitli büyütme SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.20. GF-CTP-GNR'nin çeşitli büyütme SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.21. 0,1M KCl içerisinde 2mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ redoks probun CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrotlar üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı 200 mV/s).....	62
Şekil 4.22. CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrotlarda 0,1M KCl içerisinde 2mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ redoks probun Nyquist eğrileri ve eşdeğer elektriksel devre modeli.....	64
Şekil 4.23. 2 mM ferri/ferrosiyanür (0,1 M KCl içinde) redoks probunun GF-CTP-GNR3 elektrotun başlangıç anındaki, 10 günlük saklama sonundaki ve 50 defalık kullanımı için dönüşümlü voltamogramları.....	66
Şekil 4.24. 5 μ M triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR elektrot yüzeyinde 200 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları	67

Şekil 4.25. 5 μ M triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde sırasıyla %0,5, %0,75, %1,0, %1,25 ve %1,50 GNR dop edilerek hazırlanan GF-CTP-GNR1, GF-CTP-GNR2, GF-CTP-GNR3, GF-CTP-GNR4, GF-CTP-GNR5 elektrotlar üzerindeki CV voltamogramları ($\nu=200$ mV/s).....	69
Şekil 4.26. 5 μ M triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı değerlerine karşı-elektrot isimleri grafiği	70
Şekil 4.27. 5 μ M triklosanın (TCS) GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli pH'lardaki (pH=5-9) PBS tamponuyla optimizasyonu için alınan dönüşümlü voltamogramlar ($\nu=200$ mV/s).....	71
Şekil 4.28. 5 μ M triklosanın (TCS) GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde dönüşümlü voltamogramların anodik pik akımı – PBS tamponu pH grafiği	72
Şekil 4.29 5,0 μ M triklosanın PBS (pH=7) çözeltisi içinde GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarındaki (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 ve 200 mV/s) dönüşümlü voltamogramları (CV)	73
Şekil 4.30. 5,0 μ M triklosanın PBS (pH=7) çözeltisi içinde GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarına (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 ve 200 mV/s) karşı dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen pik akımı grafiği	74
Şekil 4.31. 5 nM – 15 μ M konsantrasyon aralığındaki triklosanın GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramı (puls genişliği 2 mV ve hızı 2mV/s).....	75
Şekil 4.32. 5 nM – 15 μ M konsantrasyon aralığındaki triklosanın GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde diferansiyel puls voltametrisi (DPV) kalibrasyon grafiği	76

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Spektroskopilerin geçerli olduğu spektral bölgeler ve kökenleri	21
Çizelge 2.2. Kontrollü potansiyel tekniklerin özellikleri.....	29
Çizelge 3.1. Hazırlanan elektrotlar ve özellikleri	40
Çizelge 4.1. GF-CTP için geniş aralık XPS spektrumundan elde edilen genel tarama elementel bileşen verileri	44
Çizelge 4.2. GF-CTP-MWCNT için geniş aralık XPS spektrumundan elde edilen genel tarama elementel bileşen verileri.....	46
Çizelge 4.3. GF-CTP-GNR için geniş aralık XPS spektrumundan elde edilen elementel bileşen verileri	49
Çizelge 4.4. GF-CTP, GF-CTP-GNR ve GF-CTP-MWCNT malzemelerinin elementel yüzdelерinin karşılaştırılması.....	50
Çizelge 4.5. 0,1 M KCl içerisinde 2 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ redoks probun CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrotlar üzerindeki dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımı değerleri	63
Çizelge 4.6. CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrotlarda 0,1 M KCl içerisinde 2 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ redoks probun Nyquist eğrilerinden elde edilen yük aktarım dirençleri	65
Çizelge 4.7. GF-CTP-GNR3 elektrotlarının kararlılıklarını belirlemek için 2 mM ferri/ferrosiyaniür (0,1 M KCl içinde) redoks probunun dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen anodik pik akım değerleri	66
Çizelge 4.8. 5 μ M triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrot yüzeyinde 200 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımları.....	68
Çizelge 4.9. 5 μ M triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde sırasıyla %0,5, %0,75, %1,0, %1,25 ve %1,50 GNR dop edilerek hazırlanan GF-CTP-GNR1, GF-CTP-GNR2, GF-CTP-GNR3, GF-CTP-GNR4, GF-CTP-GNR5 elektrotlar üzerindeki CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı değerleri	69
Çizelge 4.10. 5 μ M triklosanın (TCS) GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli pH'lardaki (pH=5-9) PBS tamponuyla optimizasyonu için alınan dönüşümlü voltamogramların anodik pik akımı değerleri	71

Çizelge 4.11. 5 μ M triklosanın PBS (pH=7) çözeltisi içinde GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarındaki (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 ve 200 mV/s) dönüşümlü voltamogramlarından (CV) elde edilen anodik pik akımı değerleri	73
Çizelge 4.12. 5 nM – 15 μ M konsantrasyon aralığındaki triklosanın GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramı sonuç değerleri	76
Çizelge 4.13. Geliştirilen yöntemin regrasyon analizi sonuçları	77
Çizelge 4.14. Çeşitli tekniklerle triklosan tayini için geliştirilen bazı sensörler ve özellikleri	77
Çizelge 4.15. TCS için kesinlik ve doğruluk sonuçları (N=5)	78
Çizelge 4.16. 5 μ M Triklosana (TCS) bazı iyon ve moleküllerin girişim etkisi	79
Çizelge 4.17. Çeşme suyu numunelerinden triklosanın geri kazanım değerleri (N=5)	80

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å: Angstrom

Ω: Ohm

eV: Elektron volt

kV: Kilovolt

nm: Nanometre

nM: Nanomolar

mA: Miliamper

mbar: Milibar

μm: Mikrometre

μM: Mikromolar

μg: Mikrogram

Pa: Paskal

W: Watt

V: Volt

Θ: Kırınım Açısı

λ: Dalga Boyu

E_B: Bağlanma Enerjisi

h: Planck Sabiti

Kısaltmalar

ASV: Anodik Sıyırma Voltametrisi (Anodic Stripping Voltammetry)
BDD: Bor Katkılı Elmas Elektrot (Boron Doped Diamond Electrode)
BSE: Geri Saçılan Elektron (Back Scattered Electron)
CNT: Karbon Nanotüp (Carbon Nanotube)
CTP: Kömür Katranı (Coal Tar Pitch)
CTP-GNR: Kömür Katranı Grafen Nanoşerit Karışımı
CTP-MWCNT: Kömür Katranı Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Karışımı
CV: Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)
CVD: Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapour Decomposition)
DPV: Diferansiyel Puls Voltametrisi (Differential Pulse Voltammetry)
EIS: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
ESEM: Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu (Environmental Scanning Electron Microscope)
FSCV: Hızlı Tarama Döngüsel Voltametri (Fast Scan Cyclic Voltammetry)
GF: Cam Fiber (Glass Fiber)
GF-CTP: Cam Fiber-Kömür Katranı Karışımı
GF-CTP-GNR: Cam Fiber-Kömür Katranı-Grafen Nanoşerit Karışımı
GF-CTP-MWCNT: Cam Fiber-Kömür Katranı-Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Karışımı
GNR: Grafen Nanoşerit (Graphene Nanoribbon)
IR: Infrared Spektroskopisi (Infrared Spectroscopy)
KOW: Oktanol Su Ayrım Katsayısı (Octanol Water Partition Coefficient)
LOD: Alt Tayin Sınırı (Limit of Detection)
LOQ: Kantitatif Tayin Sınırı (Limit of Quantification)
LSV: Doğrusal Tarama Voltametrisi (Linear Scan Voltammetry)
MWCNT: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (Multiwalled Carbon Nanotube)
NPP: Normal Nabız Polarografisi (Normal Pulse Polarography)
RVC: Retiküle Camsı Karbon (Reticulated Vitreous Carbon)
SE: İkincil Elektron (Secondary Electron)
SEM: Taramalı Elektron Mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy)
SWCNT: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (Singlewalled Carbon Nanotube)
SWV: Kare Dalga Voltametrisi (Square Wave Voltammetry)
WWTP: Yerel Atık Su Arıtma Tesisi (Waste Water Treatment Plant)

XPS: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

XRD: X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)

TCS: Triklosan (Triclosan)

UHV: Ultra Yüksek Vakum (Ultra High Vacuum)

UNAM: Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi



1. GİRİŞ

Karbon; dayanıklı yapılara sahip, sonlu boyutlarda ve nanometre ölçeğinde bir element olmakla birlikte periyodik cetvelde sıfır boyuttan üç boyuta izomeri bulunan tek elementtir.

Karbon esaslı malzemeler geçmişten günümüze tekstil ürünleri, sağlık sektörü, elektronik gibi birçok ileri teknolojik uygulamada tercih edilen özel bir malzeme grubudur. Özellikle karbon esaslı malzemelerin sahip olduğu iletkenlik özelliği kimyasal analiz yöntemlerinde yaygın olarak kullanılmalarına olanak sağlamıştır. İlk olarak fullerenin, ardından karbon nanotüpün (CNT) ve grafenin keşfi ile birlikte karbon malzemelere yönelik beklenti ve amaçlar her geçen gün giderek artmıştır. Karbon nanotüpler sahip oldukları eşsiz elektriksel ve mekanik özelliklerinin vermiş olduğu avantajlar sayesinde elektronik, savunma, sağlık, çevre, gıda gibi sektörlerde uygulama alanı bulmuştur.

Karbon nanotüplerden daha esnek ayarlanabilir elektriksel özelliklere sahip olan bir diğer karbon esaslı malzeme grafen nanoşeritlerdir. Grafen nanoşeritleri (GNR) elde etmenin birçok farklı yöntemi bulunmakla birlikte araştırmalar genellikle çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) uzunlamasına açılması ile elde edilmesine yönelik olmuştur. Üretilen GNR'nin özelliklerini üretim tekniği ve üretimde kullanılan parametreler belirlemektedir.

Bir malzemenin içeriğinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır. Triklosan; diş macunu, deterjan, deodorant ve plastik malzemeler gibi çeşitli ürünlerde kullanılan yaygın bir antibakteriyel maddedir. Ancak artan cilt tahrişleri ve kanser nedeniyle triklosanın insan sağlığına zararlı olabileceği ile ilgili bir endişe söz konusudur. Bu nedenle günlük hayatta kullandığımız malzemelerden hangilerinin triklosan içerdiği araştırılabilir.

Bu tez çalışması kapsamında, oldukça ucuz temin edilebilen toksik özellik taşıyan kömür katranı ile daha pahalı bir malzeme olan karbon nanotüpler ve yine kömür katranı ile grafen nanoşeritler bir arada kullanılarak maliyeti düşük, çevre dostu ve elektriksel iletkenliği yüksek disk elektrotlar üretilmiştir. Elektrot yapımında kullanılan malzemelerin yapısal özelliklerinin anlaşılabilmesi için örnekler XPS, XRD, SEM ve Raman yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu tez çalışması FHD-2016-9460

numaralı Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi hızlı destek projesi ile desteklenmiştir.

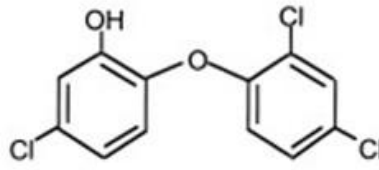
Üretilen disk elektrotların, elektriksel iletkenliğinin anlaşılabilmesi için elektrokimyasal analiz yöntemleri (CV ve EIS) kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucu grafen nanoşerit katkılı elektrotun elektriksel iletkenliğinin en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında geliştirilen dört elektrot üzerinde triklosan analizi performansına bakılarak en iyi cevap veren elektrotun grafen nanoşerit katkılı elektrot olduğu belirlenmiş ve bu elektrotun kullanılabilirliği incelenmiştir.



2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Triklosan ve Özellikleri

Triklosan (TCS, 5-kloro-2-[2,4-dikloro-fenoksi]-fenol), cilt bakterilerine karşı etkili olduğu bilinen bir antimikrobiyal maddedir. TCS'nin formülü $C_{12}H_7Cl_3O_2$, molekül ağırlığı 289,55 ve oktanol-su ayrım katsayısı (Kow) 4,76'dır. Triklosan sentetik, iyonik olmayan, geniş spektrumlu antimikrobiyal bir ajandır ve aynı zamanda antibakteriyel, antifungal ve antiviral özelliklere sahiptir.



Triklosan

Şekil 2.1. Bisefenol ailesinin biyosit bileşimi, triklosan

Triklosan, ticari olarak elde edilen, TCS derecesi %99 saflığın üstünde olup katı formda beyazdan kirli kahverengiye dönük kristalimsi bir tozudur ve zor algılanabilir bir aromatik kokuya sahiptir. TCS, 280-290 °C arasında bir kaynama noktasına ve 54-57 °C arasında bir erime noktasına sahip dayanıklı bir bileşiktir [1][2]. Kimyasal olarak kararlı olan TCS 200 °C'ye kadar ısıtılabilir. Bu termal kararlılık bazı imalatçılar tarafından plastik ve elyaf içerisine yerleştirilmek üzere antimikrobik madde olarak TCS'nin seçilmesini sağlamıştır.

Triklosan, suda çözünürlüğü düşük, pKa değeri 8,1 ve buhar basıncı 4×10^{-6} mmHg olan, iyonlaşabilir klorlu bir bifenil eterdir. TCS, bakteri çoğalmasına ve/veya bazı mantar türlerine karşı etkilidir. Sahip olduğu bu özellikler nedeniyle triklosan antibakteriyel sabunlar, dezenfektanlar, şampuanlar, deterjanlar, deodorantlar, cilt kremleri, diş macunları, ağız gargaraları, kumaşlar ve plastik katkı maddelerinin yanı sıra sayısız diğer kişisel bakım ürünleri, veteriner araç gereçleri, endüstriyel malzemeler ve ev eşyalarında kullanılmaktadır [3]. 1992'den 1999'a kadar olan dönemde piyasadaki 700 antibakteriyel ürünün büyük bir kısmının aktif madde olarak triklosan içerdiği tespit edilmiştir [1]–[3].

Kişisel bakım ürünlerindeki TCS konsantrasyonları genel olarak ürün ağırlığının %0,1'i ile %0,3'ü arasındadır. Ancak TCS içeren ürünlerin insan sağlığına ve çevreye zararlı

olabileceği endişelerinin ortaya çıkması nedeniyle TCS'ye yönelik incelemeler önem kazanmıştır [3].

TCS yüzey suları, tortular, biyokatılar, sucul türler ve insanlarda tespit edilmiştir. TCS kullanımını çevreleyen sağlık sorunları arasında antibiyotik direnci, cilt tahrişleri, artan oranlarda alerji ve kanser oluşumu yer almaktadır [4]. Bununla beraber Rodricks 2010 yılında yapmış olduğu bir araştırmada TCS'ye maruz kalmanın çocuklarda ya da yetişkinlerde olumsuz bir etkiye neden olmadığını belirtmiştir [5].

TCS suda kolaylıkla çözünmeyen bir madde olmasına rağmen, çeşitli organik çözücülerde kolaylıkla çözünmektedir. Birçok üründe kullanılan triklosanın toksik etkileri ile ilgili endişeler söz konusuyken, suda yaşayan canlılar üzerindeki etkileri de merak konusu olmuş ve bu alanda da çalışmalar yapılmıştır. Dann ve Hontela tarafından 2010 yılında yapılan araştırmada TCS'nin toksik etkilerinin çoğunlukla iyonize olmamış haldeyken ortaya çıktığı suda yaşayan ekosistemlerde ise TCS'nin genellikle iyonize biçimde bulunduğu belirtilmiştir [3]. Yeryüzü sularındaki TCS'nin yarılanma ömrü yaklaşık 41 dk'dır. TCS'nin bozunduğu yapılar suda yaşayan ekosistemler arasında oldukça farklı olmasına rağmen ana bileşiğin çoğu 2,4-diklorofenole dönüşmektedir [3]-[5].

Triklosan, gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı aktiftir. Etki mekanizması ile yapısal bağlanması birçok araştırmacı tarafından aydınlatılmıştır. Bakteriyel lipid biyosentezinde yer alan enzim ENR (enoil-asil taşıyıcı protein redüktaz), triklosan tarafından etkili bir şekilde engellenmektedir [6]-[7]. Ciba tarafından yapılan araştırmada triklosanın memelilere karşı henüz toksik etkisi görünmemekle birlikte balıklar, su piresi ve özellikle yosun gibi canlı su organizmaları için toksik özellik gösterdiği belirtilmiştir [7].

Atık su arıtma işlemi sırasında kısmen çıkarıldığı için, TCS suda yaşayan ekosistemlerde sıklıkla tespit edilir. TCS'nin çoğunluğu, yerel atık su arıtma tesislerinde (WWTP) işlem gören belediye kanalizasyon sistemlerine yerleştirilir. Atık su arıtımı, biyolojik bozunma sırasında TCS'yi sulu fazdan çıkarır. Bu durum atık maddeler yoluyla yüzey sularına ulaşan TCS seviyelerinin düşmesine neden olur [8]-[10].

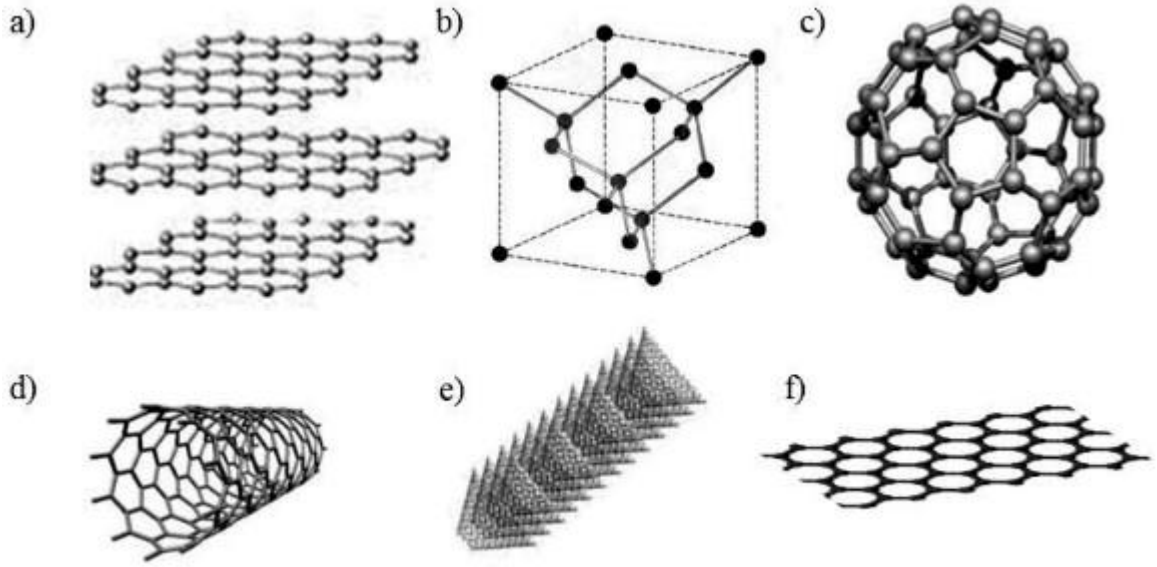
2.2. Karbon Bazlı Malzemeler

Doğada en çok bulunan elementlerden biri olan karbon, insan hayatının vazgeçilmez unsurlarından biridir. Yerküre, atmosfer, katı, sıvı ve gaz yakıtlar ile petrol ürünlerinin tamamı karbon içerir. Karbonun ucuz ve kolay şekilde elde edilmesinin yanı sıra toksik etkilerinin düşük olması da birçok farklı alanda kendisine kullanım alanı bulmasını sağlamıştır [11].

Pek çok malzeme ve gıdanın yanı sıra insan vücudu da karbon elementini içermektedir. Karbon elementini içeren biyouyumluluğu yüksek malzemeler insan için hayati öneme sahiptir. Biyouyumluluğu düşük olan karbon malzemeler ise çeşitli yöntemlerle fonksiyonelleştirilerek biyouyumlu hale getirilebilir. Dolayısıyla karbon malzemeler tıp alanında sıklıkla kullanılmaktadır [12].

Günlük yaşantımızda vazgeçilmez yeri olan polimer ve plastik malzemelerin tamamı, tekstil ürünleri, boyar maddeler, ilaçlar ve sağlık malzemeleri karbon içermektedir. Karbon malzemelerin tercih edilmesindeki başlıca nedenler; ekonomik olması, iletkenliği, inertliği ve ısıl işlem sonrası fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilebilmesidir. [13].

Doğal ve yapay karbon malzemelerin ısıl işleme maruz kalmasıyla malzeme yeni fiziksel ve kimyasal özellikler kazanmaktadır. Isıl işlem görmüş malzemeler karbonize malzemeler olarak adlandırılır. Karbonizasyon esnasında karbon malzemelerin yapısında bulunan diğer bileşiklerin ortadan kalkması nedeniyle malzemede yüksek oranda karbon kalmaktadır. Malzemedeki karbon yüzdesinin artması malzemeye yeni fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırmaktadır [14]. Grafit, grafen, elmas, fulleren, karbon nanotüp, karbon nanofiber karbon bazlı malzemelerden bazılarıdır. Bu malzemelerin yapısı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Karbon Malzemeler a) Grafit b) Elmas c) Fulleren d) Karbon Nanotüp
e) Karbon Nanofiber f) Grafen

Karbon malzemelerin nanoteknolojide kullanımının artması fullerenlerin 1985 yılında Richard Smalley ve arkadaşları tarafından keşfedilmesi ile olmuştur [15]. Grafitin iç yapısının ve dış kabuğundaki zincir karbon moleküllerinin araştırılması için yapılan deneyler sırasında 60 karbon atomundan oluşan bir yapı keşfedilmiştir. Bu yapı 12'si beşgen ve 20'si altıgen olmak üzere toplamda 32 yüzden oluşan, yaklaşık olarak 1 nm çaplı top şeklinde kapalı bir kafestir. Fulleren adı verilen C_{60} , birçok rezonans yapısına sahiptir ve aromatik bir yapıdadır [16][17].

Fullerenlerin keşfi, sonrasında karbon nanotüplerin sentezlenmesine zemin hazırlamıştır. Kafes benzeri karbon formlarının bir sonucu olan karbon nanotüplerin olağanüstü özellikler sergilediği bilinmektedir.

2.2.1. Kömür Katranı

Karbon fiber ve diğer ısı işlem görmüş karbon malzemelerin sentezinde kömür katranı (CTP) sıkça yer almaktadır [18]. Kömür katranı, günümüzde karbon kompozit teknolojisinde olduğu gibi, metalurji, kimya ve refrakter malzeme endüstrisi için sentetik karbon malzemelerin üretimi veya elektrot üretimi gibi birçok teknolojiye yaygın olarak kullanılmaktadır [18]–[20].

Kömür katranı, düşük fiyat, yüksek yoğunluk ve yüksek karbon verimi nedeniyle karbon/karbon (C/C) kompozitlerinin imalatı için mükemmel bir malzemedir. Kömür katranının sahip olduğu bu özellikler fiziksel ve kimyasal modifikasyonlarla geliştirilebilir. Karbonize olmuş kömür katranı yüksek miktarda C-C bağı içermektedir. Bununla birlikte, karbonizasyonun erken safhasındaki plastisitesi, buharlaşması ve piroliz esnasında kömürün daha fazla büzülmesi nedeniyle karbonizasyon çevriminden sonra kompozitde gözenekler ve çatlaklar görülür. Uygun yoğunluk ve mekanik özellikler elde etmek için daha fazla çevrim gerekir [20]–[23].

Kömür katranı, içerisinde aromatik bileşiklerden oluşan çeşitli moleküler gruplar içeren kompleks bir malzeme olması nedeniyle araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir.

Yapısında fazla sayıda bileşik bulunduran kömür katranı zifti

- dört elemanlı aromatik hidrokarbon halka sistemlerini (krizen, flüoranten, piren, trifilin, naftasen, benzantrasen)
- beş elemanlı halka sistemlerini (piren, benzo[a]piren(B[a]P), benzo[e]piren, benzo[fluor]anten, perilen)
- altı elemanlı halka sistemlerini (dibenzopiren, dibenzofluoranten, benzoperilen)
- yedi elemanlı halka sistemlerini (coronene)

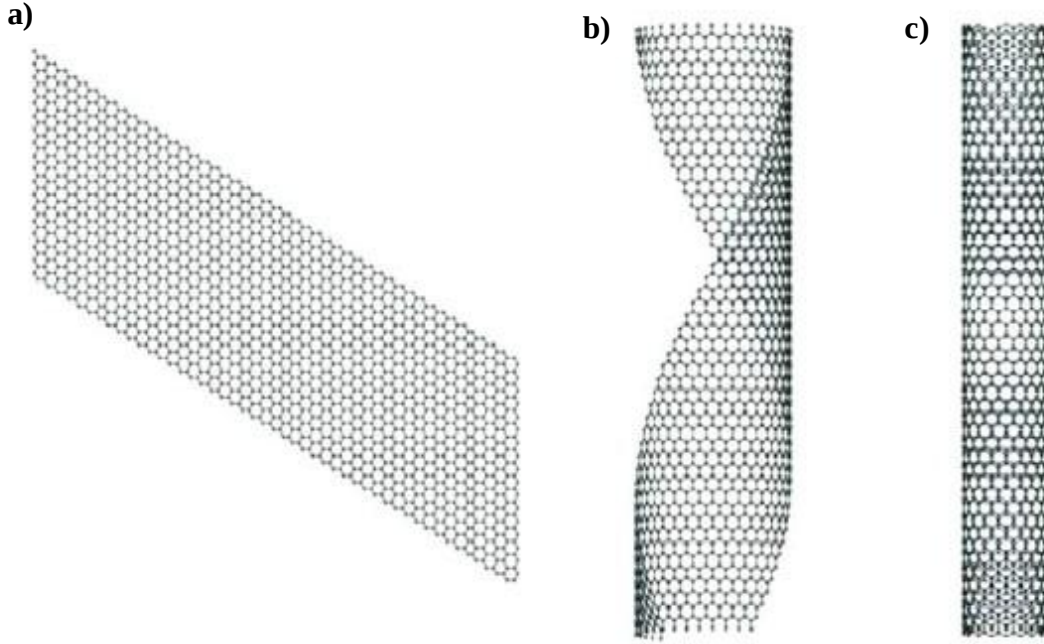
içermektedir. Kömür katranındaki diğer aromatik kimyasallar arasında metillenmiş ve polimetile edilmiş türevler, mono ve polihidroksile edilmiş türevler ve heterosiklik bileşikler bulunmaktadır [24].

2.2.2. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT), nanometre ölçeğinde çapa sahip, tüp şeklinde kıvrılmış malzemelerdir. CNT'ler farklı boyda ve kalınlıkta, tek katmanlı veya çok katmanlı yapılara sahip olabilir. Aynı elementten oluşmalarına rağmen farklı geometrik yapıya sahip olmaları nedeniyle elektriksel özellikleri farklılık göstermektedir. Bu nedenle iletken veya yarı iletken olabilirler [25].

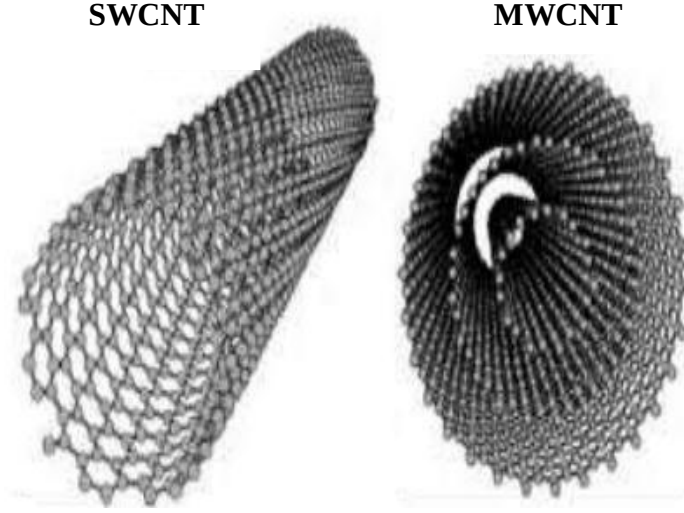
CNT'ler, basit kimyasal bileşime ve atomik bağ konfigürasyonuna sahip olmasına rağmen nanomalzemeler arasında en uç çeşitlilik ve zenginliğe sahip malzemelerdir. CNT'ler Iijima tarafından ilk keşfinden itibaren önemli araştırmaların odağı olmuştur. Bu nedenle CNT'ler iyi tanımlanmış nanoyapılardır. Çok sayıda araştırmacı [26]–[35] bu yeni karbon

formunun dikkate değer fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili araştırmalar yapmıştır [36].



Şekil 2.3. a) Grafen tabakasının şematik petek yapısı b) kısmen kıvrılmış grafen tabakası c) tabakanın kıvrılmasıyla oluşan tek duvarlı karbon nanotüp [37].

Karbon nanotüpler, tek duvarlı veya çok duvarlı yapılar halinde bulunurlar. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) grafene ait bir tabakanın silindir şeklinde kıvrılmasıyla oluşan nanotüplerdir. Çok duvarlı karbon nanotüpler ise, birden çok grafen tabakasının eş merkezli olacak şekilde iç içe geçmesiyle oluşan karbon nanotüplerdir. SWCNT'ler büyük yüzey alanları nedeniyle MWCNT'lere göre daha yüksek özgül kapasiteye sahip olsalar da, SWCNT'lerin maliyetlerinin yüksek olması uygulama alanlarında kullanılabilirliklerini kısıtlamaktadır [36].



Şekil 2.4. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler

Yapılan araştırmalar, karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin daha önce var olan malzemelerin mekanik özelliklerinden daha üstün olduğunu göstermiştir. Karbon nanotüplerin özellikleri atomların dizilişine, çapına, uzunluğuna ve morfolojisine bağlıdır [38].

Karbon nanotüpler vakum altında 2800 °C'ye kadar termal olarak kararlıdır, elmadan daha yüksek termal iletkenliğe ve bakır telden 1000 kat daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Dayanıklılığı ise çelikten daha yüksektir. CNT'lerin sahip oldukları bu özellikler yeni sistemlerin geliştirilmesi için muazzam fırsatlar sunmaktadır. Özellikle karbon nanotüp ile güçlendirilmiş nanokompozitler yüksek sertliğe ve dayanıklılığa sahiptir. Bu nedenle karbon nanotüp ile güçlendirilmiş nanokompozitler otomotiv, inşaat, elektronik ve ilaç sanayisi gibi alanlarda kullanılmaktadır [38]–[40].

CNT yüzeyindeki kusurların varlığı malzemenin yapısal özelliklerini etkilemekle birlikte elektronik özelliklerinde de değişikliğe yol açabilmektedir. Kovtyukhova ve arkadaşlarının yapmış olduğu oksidasyon deneyi sırasında tüplerin konjuge ağının parçalanmasının yanı sıra öz direncinin de değişiklik gösterdiğini belirtmişlerdir [41]. Bir diğer çalışmada Kim ve arkadaşları, MWCNT'lerin amonyum hidroksit (NH_4OH) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) karışımı ile reaksiyona sokulduğunda yan duvarlarında kusurlar meydana geldiğini ve bu kusurların malzemenin elektriksel iletkenliğinde artışa neden olduğunu tespit etmişlerdir.

Datsyuk ve arkadaşları tarafından yapılmış olan çalışmada, farklı oksidasyon gücüne sahip çeşitli reaktiflerle işleme sokulan MWCNT'lerin kimyasal oksidasyonunu incelenmiştir [42].

Karbon nanotüplerin sahip oldukları benzersiz optik ve elektriksel özellikleri, bu malzemelerin sağlık alanında yaygın olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. CNT'ler biyogörüntüleme ve diğer biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [43], [44]. CNT'lerin sağlık alanında kullanılmasını sağlayan en önemli özellikleri hücre zarından kolayca geçebilmesi ve temel bileşeni karbon olduğu için vücuttan kolayca atılabilmesidir. Ancak CNT'lerin hidrofobik bir malzeme olması ve toksik etkileri kullanımını sınırlandıran faktörlerdir. Yapılan çalışmalar karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirildiğinde biyouyumluluğunun arttığı ve toksik etkisinin daha düşük hale geldiğini göstermiştir. Karbon nanotüpleri fonksiyonelleştirmek için oligonükleotitler, biyomoleküller, yüzey aktif maddeler ve polimerler kullanılmaktadır [45][46].

2.2.3. Grafen ve Türevleri

Yüksek kristalinite ve ilginç elektronik özellikleri ile grafen veya diğer bir ifadeyle tek katmanlı grafit, iki boyutlu (2D) bir malzemedir ve nano ölçekli malzemelerin üretimi için büyük önem taşımaktadır. Grafenin elektron taşıma hızının ve mekanik dayanıklılığının yüksek olması, aynı zamanda büyük yüzey alanına sahip olması nano ölçekli malzeme üretiminde tercih edilmesini sağlamıştır [47].

İlk kez Geim ve Novoselov tarafından grafitin mekanik parçalanması sonucu elde edilen grafen, tek katmanlı, sp^2 bağlı karbon atomlarının iki boyutlu ince bir yapı oluşturması sonucu ortaya çıkmıştır [48].

Altıgen bir örgü içinde bir araya getirilmiş tek bir karbon atomu tabakası olan grafeni üretmek için çeşitli yöntemlerin geliştirilmesi son yıllarda çok sayıda araştırma yapılmasını teşvik etmiştir. Yapılan araştırmalar sonucu grafenlerin bilinen özellikleri:

- young modülü ($\sim 1,100$ GPa),
- kırılma mukavemeti (~ 125 GPa),
- termal iletkenlik ($\sim 5,00$ W m⁻¹K⁻¹),
- yük taşıyıcıların hareketi ($200,000$ cm² V⁻¹ s⁻¹)

- spesifik yüzey alanı (hesaplanan değer, 2,30 m² g⁻¹)

olarak belirlenmiştir [49].

Grafen, karbon ailesinin en önemli keşiflerinden biridir [50]. Grafen CNT'lere göre daha saf ve daha ucuz olarak elde edilir [51]. Grafen bazlı nanomalzemelerin sahip oldukları mekanik, optik, elektrokimyasal ve termal özellikler süper kapasitörler, fotovoltaiik piller, çeşitli sensör ve transistör uygulamalarında kullanılmalarını elverişli hale getirmektedir [52].

Grafen nanoşeritler (GNR); karbon nanotüplerin sp² bağlı karbon atomlarının ince, uzun şeritler halinde açılmasıyla üretilir. Grafen nanoşeritlerin yapısında bulunan C-C bağlarının yeniden yapılanması nanomalzemeyi sertleştirir ve malzemenin dayanıklılığını artırır [53]. GNR'lerin üstün elektronik ve spin özellikleri onları çeşitli cihaz uygulamaları için cazip malzemeler haline getirmektedir. GNR'ler MWNT'lere göre daha kusurlu yapıya sahiptir. Bu da ara yüzey bağlanmasının daha iyi olmasına katkıda bulunur.

Grafenin sentezi; kimyasal buhar depolama (CVD), plazma güçlendirilmiş kimyasal buhar depolama (PE-CVD), grafitin mekanik olarak eksfoliasyonu, yalıtkan yüzeylerde epitaksiyel büyütme, grafit oksitin (GO) indirgenmesi ve karbon nanotüplerin açılması yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilebilir [54].

Karbon nanotüplerin boylamsal olarak açılması GNR'ler için en sık kullanılan yöntemdir [55]. Kosynkin ve arkadaşları karbon nanotüplerdeki oksitlenmeyi ve kusurları indüklemek için KMnO₄ – H₂SO₄ karışımı gibi kuvvetli oksitleyici ajanlar kullanmışlardır. Bu çalışmanın ardından Higginbotham ve arkadaşları bu işlemdeki oksidasyonu kontrol etmek için trifluoroasetik asit veya H₃PO₄ gibi ikinci bir asit daha kullanarak oksidasyon sırasında grafenin bazal düzleminde oluşan diollerin korunmasını sağlamışlardır. Böylece diollerin aşırı oksidasyonu ve oksidasyon sonucu delik oluşumu önlenmiştir [56].

Kosynkin ve arkadaşları açılmış CNT'leri potasyum buharı kullanarak ve klorosülfonik asitte (ClSO₂OH) ileri sonikasyon ile hazırlamışlardır. Yapmış oldukları çalışma sonunda, bu yöntemle elde edilen GNR'lerin oksidatif açma yöntemi ile hazırlananlara kıyasla daha az kusura sahip oldukları görülmüştür [56].

Li, ve arkadaşları 2015 yılında yapmış oldukları çalışmada çok duvarlı karbon nanotüplerden grafen nanoşeritler elde ederek, MWCNT ve GNR'lerin süper kapasitör elektrotlar üzerindeki performanslarını incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar, GNR'lerle

yapılan süper kapasitör elektrotların, MWCNT elektrotlardan daha yüksek elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermiştir [57].

2.3. Modifiye Karbon Elektrotlar

Karbon bazlı elektrotlar; geniş potansiyel penceresi, düşük arka plan akımı, zengin yüzey kimyası, düşük ekonomik maliyeti, çeşitli algılama ve tespit etme uygulamaları için uygunluğu nedeniyle elektrokimyasal analizde büyük avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, bu elektrotlarda görülen elektron transfer oranları genellikle soy metal elektrotlardan daha yavaştır [58].

Elektron transfer reaktivitesi, karbon yüzeyinin kökeninden büyük ölçüde etkilenir. Bu nedenle karbon elektrotlarda yapı-reaktivite ilişkisini anlamak için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Modifiye edilmiş elektrotlar elektrokimyasal aktiviteyi çözelti reaktantlarına karşı korur ve elektrokimyasal olarak kararlıdır [58][59].

Tüm karbon elektrot malzemeleri, altı üyeli bir aromatik halka ve sp^2 bağından oluşmaktadır. Bununla birlikte yüzeylerindeki kenar ve bazal düzlemlerin nispi yoğunluğu farklılık göstermektedir. Farklı kenar/bazal düzlem oranlarına sahip malzemeler, belirli bir redoks analit için farklı elektron transfer kinetikleri göstermektedir. Yüzey mikro yapısının yanı sıra yüzeyin temiz olması ve yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar, karbon elektrotlarındaki elektrokimyasal reaktiviteyi etkilemektedir. En popüler karbon elektrot malzemeleri, camı karbon, karbon macun elektrot, karbon fiber, elmas filmleri ve diğer karbon kompozitlerini (örn., Grafit epoksi, mum emdirilmiş grafit) içerenlerdir. Farklı karbon elektrot tiplerinin özellikleri aşağıda yer almaktadır [58].

2.3.1. Camı Karbon Elektrotlar

Camı karbon sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir elektrot malzemesi haline gelmiştir. Oldukça küçük gözenek boyutu, düşük gaz ve sıvı geçirgenliği, düşük oksidasyon oranı ve yüksek kimyasal inertlik camı karbonu uygun bir elektrot haline getirmektedir. Kullanılan polimer ve karbonizasyon sıcaklığı camı karbonun fizikokimyasal özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [60].

Materyal, inert bir atmosferde önceden modellenmiş bir polimerik (fenolformaldehid) reçine gövdesinin, dikkatli ve kontrollü bir şekilde ısıtılması vasıtasıyla hazırlanır. Karbonizasyon işlemi, oksijen, nitrojen ve hidrojenin yok edilmesini sağlamak için 300–1200 °C sıcaklık aralığında çok yavaş gerçekleşmektedir [58][61].

Gelişmiş elektron transfer kapasitesi, yüzeydeki kirlетici maddelerin uzaklaştırılması, yeni karbon kenarlarının açığa çıkarılması ve yüzey oksijen gruplarının yoğunluğunun artması ile ilişkilendirilmiştir [58].

2.3.2. Karbon Pasta Elektrotları

Suda çözünmeyen çeşitli organik bağlayıcılar (yapıştırma sıvıları) ile grafit tozunun karıştırılması ile elde edilen karbon macun elektrotları, kolayca yenilenebilir. Karbon macun elektrotları, modifiye edilmiş bir yüzey, düşük maliyet ve çok düşük arka plan akım katkıları sunar. Elektrot yapımı için çeşitli yapıştırma sıvılarının kullanılması mümkündür, ancak düşük uçuculuk, saflık ve maliyet ile ilgili pratik hususlar seçimi birkaç sıvıya daraltır. Bunlar arasında Nujol (mineral yağ), parafin yağı, silikon yağı ve bromo naftalen en çok tercih edilen sıvılardır [58].

Karbon macunlarının bir dezavantajı, organik bağlayıcının, organik çözücünün kayda değer bir kısmını içeren çözeltilerde çözünme eğilimidir. Seri baskı teknolojisine dayanan iki boyutlu karbon kompozit elektrotlar, grafit partikülleri, bir polimerik bağlayıcı ve diğer katkı maddelerinden oluşan karbon mürekkeplerinden hazırlanabilir [58].

2.3.3. Karbon Fiber Elektrotları

Ultra mikro elektrotlara artan ilgi, elektro analizde karbon fiberlerin yaygın kullanımını sağlamıştır. Bu malzemeler esas olarak yüksek mukavemetli kompozitlerin hazırlanması sırasında, polimer tekstillerinin yüksek sıcaklıkta pirolizi esnasında veya katalitik kimyasal buhar biriktirme ile üretilmektedir. Üretim sürecine bağlı olarak farklı karbon fiber yapılar mevcuttur. Bunlar düşük, orta ve yüksek modüllü tipler olmak üzere üç geniş kategoride sınıflandırılabilir. Sonucusu, grafit benzeri yapısı ve düşük gözenekliliği nedeniyle elektrokimyasal çalışmalar için en uygun olanıdır [58].

2.3.4. Elmas Elektrotlar

Elmas, son derece sert bir yapıya sahip olan karbon formudur. Yüksek elektriksel direnç, yüksek termal iletkenlik, yüksek korozyon direnci, düşük sürtünme katsayısı, kimyasal inertlik ve optik iletkenlik gibi sıra dışı fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle birçok uygulama için oldukça kullanışlı bir malzeme olarak kabul edilir. Bunlar elektronik cihazlar, kesici takımlar için kaplamalar ve elektrooptik cihazlar gibi çeşitli uygulamalar için önemli özelliklerdir [62].

Elmasın bilinen bir izolator olmasına rağmen, bor katkılı elmas filmleri yarı iletkenlerden yarı metallere kadar değişik elektronik özelliklere sahiptir ve elektrokimyasal ölçümler için oldukça yararlıdır. Polikristalin elmas filmlerin elektriksel direnci hidrojen içeriğine bağlıdır. Kimyasal buhar biriktirme yöntemleri ile üretilen bor katkılı elmas (BDD) film elektrotları,

- geniş potansiyel penceresi (3 V yaklaşan),
- düşük ve kararlı arka plan akımları (camsı karbon elektrotlardan ~10 kat daha az),
- organik bileşiklerin ihmal edilebilir adsorpsiyonu,
- herhangi bir ön işlem yapılmadan iyi bir elektrokimyasal reaktiviteye sahip olması, çözünmüş oksijene karşı düşük hassasiyet göstermesi,
- yüksek sertliğe sahip olması

dikkat çekici özellikleridir [58][62].

2.4. Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışması kapsamında üretimi yapılan örneklerin yapısal ve elektriksel özellikleri farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Kullanılan karakterizasyon yöntemleri:

Spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon yöntemleri:

- X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS)
- Raman
- X-ışınları kırınımı (XRD)

- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri:

- Dönüştürümlü voltametri (CV),
- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)' dir.

2.4.1. Spektroskopik ve Mikroskopik Karakterizasyon Yöntemleri

2.4.1.1. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği malzemelerin elementel birleşimlerinin tayinini mümkün kılan spektroskopik bir tekniktir. XPS tekniğinin temeli, malzeme üzerine gönderilen monokromatik X-ışını demetinin malzemenin yörüngelerinden elektron koparması sonucu bu elektronların kinetik enerjilerinin ölçülmesine dayanmaktadır. Yörüngeden kopan elektronların kinetik enerjilerine bağlı olarak elektronun bağlanma enerjisi belirlenebilmektedir [63].

Elektronların bağlanma enerjisi

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (2.1)$$

ile verilmektedir.

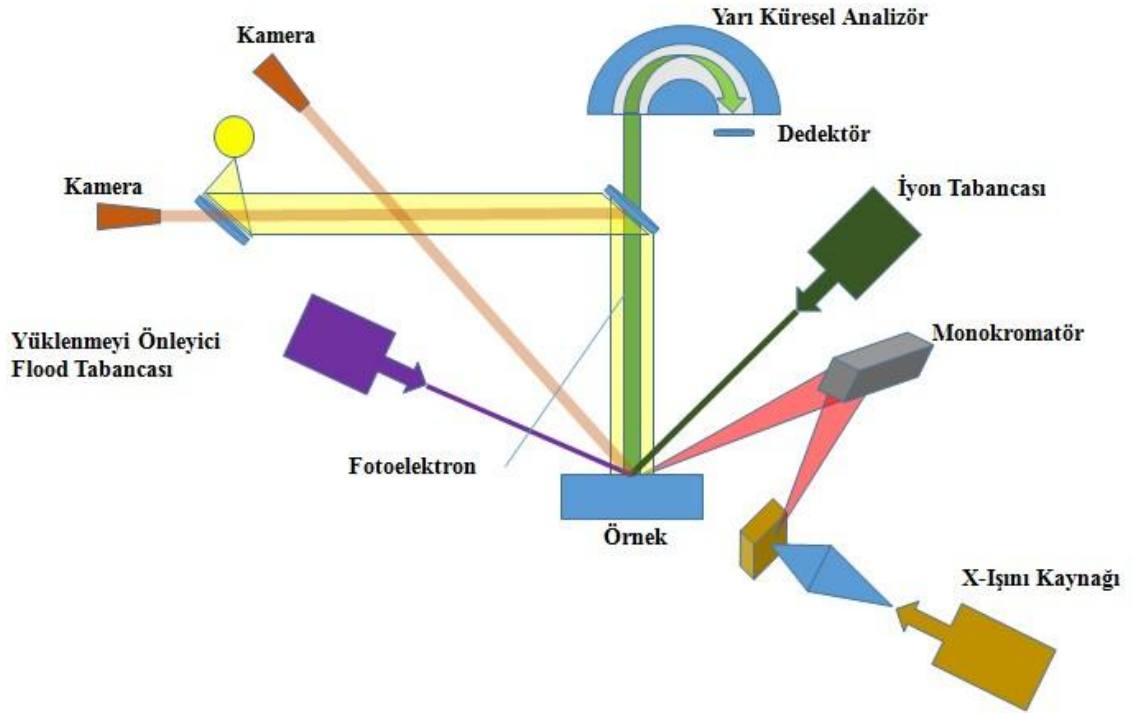
Bu denklemde E_k fotoelektronun kinetik enerjisi, E_b elektronun bağlanma enerjisi, $h\nu$ toplam foton enerjisini ifade etmektedir. Burada h , planck sabiti ve ν , fotonun frekansdır. Φ , spektrometrenin iş fonksiyonunu temsil etmektedir. İş fonksiyonu, katı bir yüzeyden elektron koparmak için gereken minimum enerjidir.

Bu teknik sayesinde elde edilen elektronun bağlanma enerjisi, malzemenin içerdiği elementlere özgü bağ yapısı ve atomik yüzde bilgilerine ulaşmaya olanak sağlamaktadır. Hidrojen ve helyum hariç bütün elementler karakteristik bağ enerjisine sahip iç kabuk elektronları yayar. Tipik bir genel spektrumda kinetik enerji aralığı 250 ile 1500 eV arasında olup, bu değerler yaklaşık 0 ile 1250 eV arası bağlanma enerjilerine karşı gelir.

Periyodik cetveldeki her element bu aralıkta piklerinin ortaya çıkmasına neden olan bir veya daha fazla sayıda enerji seviyesine sahiptir. Çoğunlukla pikler birbirlerinden

yeterince ayrılmıştır ve derişimleri %0,1'den büyük olan elementler kesin bir şekilde elirlenebilir [63][64].

XPS cihazı ultra yüksek vakum (UHV) (10^{-7} - 10^{-10} mbar) altında çalışır. XPS cihazının temel bileşenleri Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Bu bileşenler; kamera sistemleri, vakum elemanları, yarı küresel analizör, çok kanallı dedektör, X-ışını kaynağı, monokromatör, yüklenmeyi önleyici düşük enerjili elektron tabancası (flood gun) ve iyon tabancasıdır.



Şekil 2.5. XPS cihazının temel bileşenleri

2.4.1.1.1. Karakterizasyonda Kullanılan XPS Cihazı

Örneklerin ölçümleri Thermo Scientific firmasının K-Alpha modeli cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihazda monokromatik 1486,6 eV enerjili alüminyum (Al) X-ışını kaynağı kullanılmıştır. Ölçüm sonucunda elde edilen veriler Origin programı yardımı ile değerlendirilmiştir.

2.4.1.2. Raman Spektroskopisi

Raman 1928'de Hintli fizikçi Sir Chandrasekhara Venkata Raman ve Kariamanikkam Srinivasa Krishnan tarafından keşfedilmiştir. Raman saçılımının temelleri klasik fizik kullanılarak açıklanabilmektedir ancak daha kapsamlı teoriler kuantum fiziği gerektirmektedir. 1928'de Sir Chandrasekhara Venkata Raman, adını taşıyan bu olguyu keşfettiğinde, sadece temel araç gereçler mevcuttu. Sir Raman, ışık kaynağı olarak güneş ışığını ve toplayıcı olarak bir teleskop kullanmıştır. Raman tarafından yapılan çalışmalarda başlangıçta civa arkı kullanılmıştır. Günümüzde ise civa arkının yerinin gaz veya katı lazer kaynakları almıştır. C. V. Raman yaptığı araştırmalar sonucunda bazı moleküller tarafından saçılan zayıf ışının dalga boyunun gelen ışının dalga boyundan farklı olduğunu görmüştür [65].

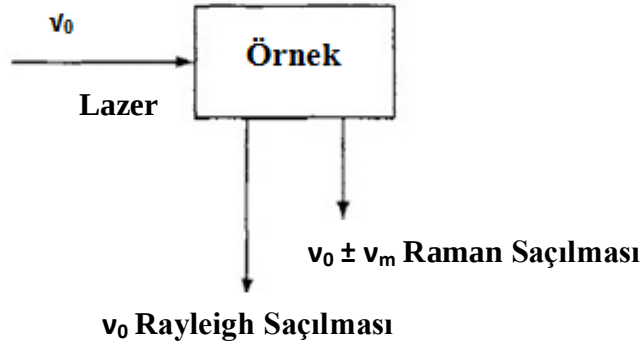
Raman spektroskopisi, bir örneğin üzerine görünür monokromatik ışın kaynağı gönderilmesi prensibine dayanarak çalışır. Madde içerisindeki moleküller ile etkileşime giren ışın moleküller tarafından saçılır. Saçılan ışının dalga boyunun gelen ışının dalga boyuna eşit olduğu saçılma Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. Bazen de saçılan ışının dalga boyu gelen ışının dalga boyundan farklılık gösterir. Bu saçılma Raman saçılmasıdır. Raman spektroskopisi gelen ışın ve saçılan ışının dalga boyları arasındaki farkları ölçer. Saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre dalga boylarındaki kaymalar farklılık gösterir [66].

İnorganik ve organik moleküllerin kantitatif ve kalitatif analizlerinin Raman spektroskopisi ile yapılması mümkündür. Bir molekülün Infrared (IR) ve Raman spektrumları birbirine çok benzer ve birbirinin tamamlayıcısı gibi düşünülebilir. Raman spektroskopisinin IR spektroskopisine göre en önemli avantajı suyun spektrumu etkilememesidir. Raman spektrumu sulu numunelerle çalışma imkanı sağlar [67].

IR

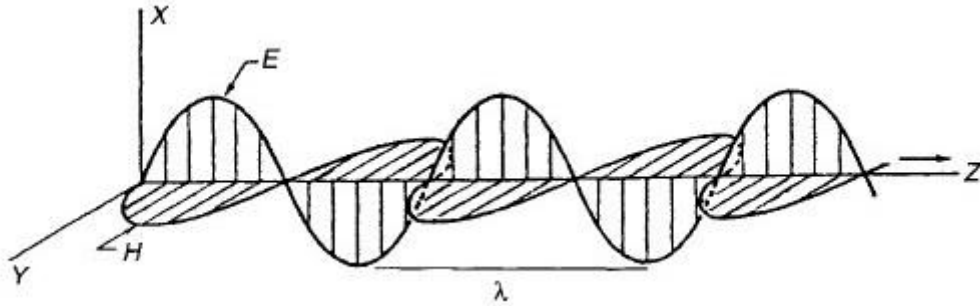


Raman



Şekil 2.6. IR ve Raman mekanizmaları arasındaki farklar [65]

Raman spektrumunda meydana gelen kaymalar, ışının elektrik alanının örneğin elektronları ile etkileşerek periyodik polarizasyon ve depolarizasyona sebep olması sonucu gerçekleşir [65][67].



Şekil 2.7. Polarize elektromanyetik radyasyon

Şekil 2.7 z -yönünde hareket eden polarize bir elektromanyetik radyasyon dalgasını göstermektedir. Elektromanyetik dalga, birbirine dik elektrik alan bileşeni (x yönü) ve manyetik alan bileşenini (y yönü) içerir.

Belirli bir zamandaki (t) elektrik alan şiddeti (E)

$$E = E_0 \cos 2\pi vt \quad (2.2)$$

ile ifade edilir.

Burada E_0 genlik, v radyasyonun frekansıdır. Ardışık dalgalarda ki aynı fazın iki noktası arasındaki mesafeye dalga boyu (λ) denir.

Frekans v ,

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Bir molekül bir elektromanyetik alanla etkileşime girdiğinde, gelen ışın tarafından moleküle aktarılan enerji,

$$\Delta E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada

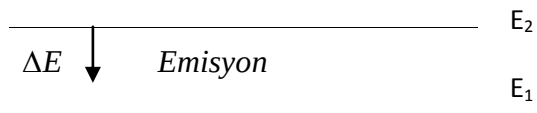
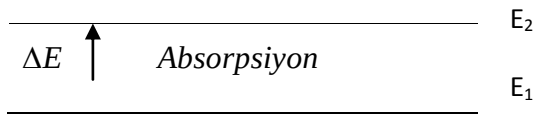
ΔE , iki durum arasındaki enerji farkı

h , Planck sabiti (6.62×10^{-27} Js)

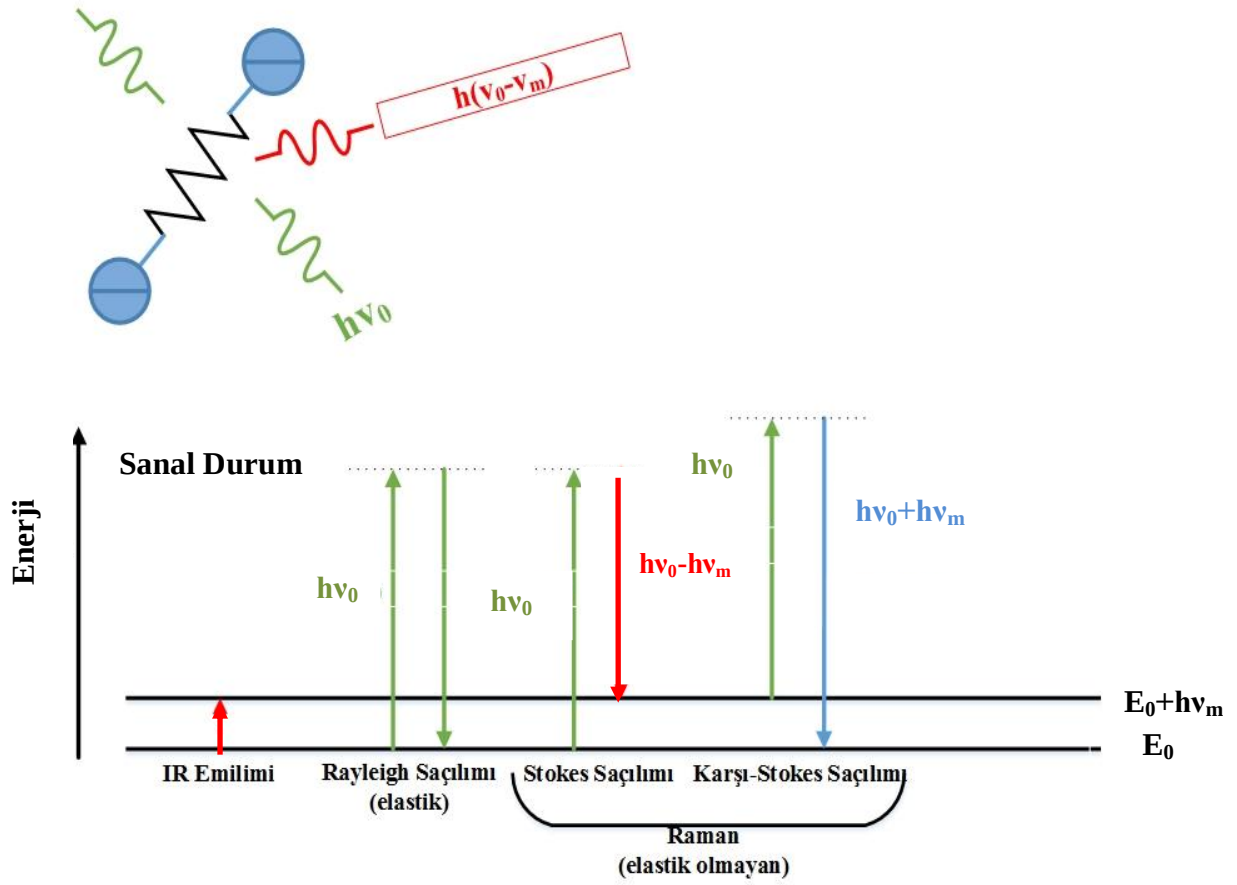
c , ışık hızını ifade etmektedir.

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (2.5)$$

E_2 ve E_1 sırasıyla, uyarılmış ve temel hal durumlarının enerjisidir [65].



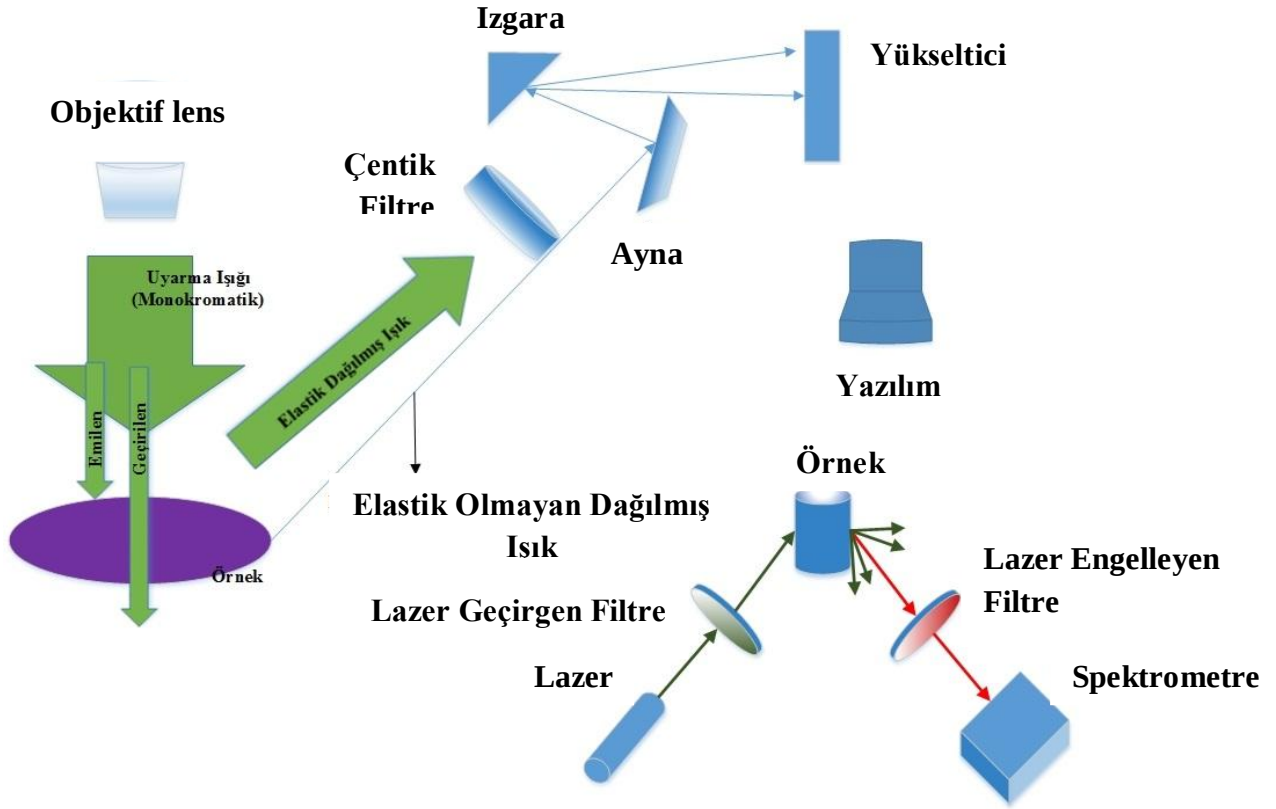
E_1 'den E_2 'ye geçiş söz konusu olduğunda absorpsiyon, E_2 'den E_1 'e geçişde ise emisyon olayları gerçekleşmektedir [65][68].



Şekil 2.8. Örnek üzerinden saçılan ışın türleri

Raman saçılması esnasında uyarılan elektronun ilk durumdaki enerji seviyesinden bir üst enerji seviyesine geri dönmesi Stokes saçılımı, elektronun ilk durumdaki enerji seviyesinden daha düşük bir enerji seviyesine geri dönmesi ise Anti-Stokes saçılımıdır [67].

Raman spektrometresinin temel bileşenleri Şekil 2.9’da gösterilmiştir. Bu bileşenler: lazer uyarma kaynağı, objektif lens, örnek aydınlatma ve toplama sistemi, ızgara, ayna, dalga boyu seçici, algılama ve bilgisayar kontrol / işleme sistemleridir.



Şekil 2.9. Raman spektrometresini oluşturan bileşenler

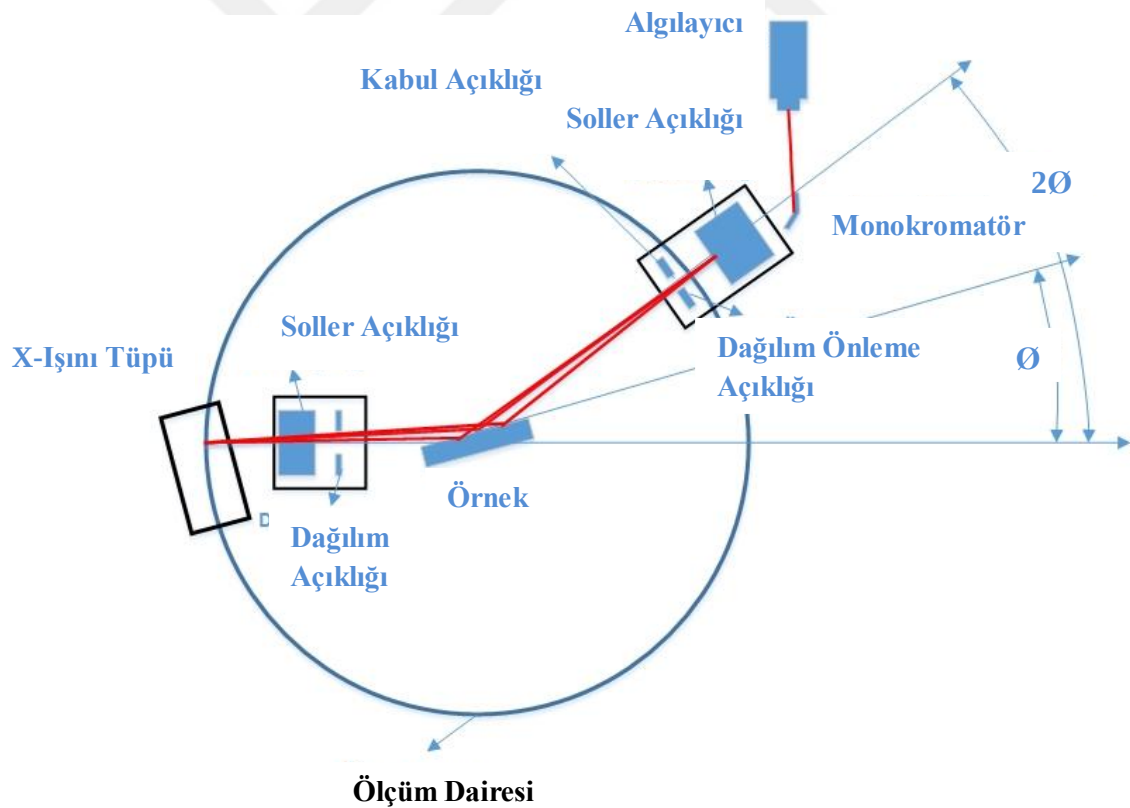
Çizelge 2.1. Spektroskopilerin geçerli olduğu spektral bölgeler ve kökenleri

Spektroskopi	Aralık (cm ⁻¹)	Orijin
γ - Işını	10 ¹⁰ – 10 ⁸	Çekirdekdeki temel parçacıkların yeniden düzenlenmesi
X- Işını	10 ⁸ – 10 ⁶	Atomların ve moleküllerin iç yörünge elektronlarının enerji seviyeleri arasındaki geçişler
UV	10 ⁶ – 10 ⁴	Atomların ve moleküllerin valans elektronlarının enerji seviyeleri arasındaki geçişler
Raman ve Infrared	10 ⁴ – 10 ²	Titreşim seviyeleri arasındaki geçişler (konfigürasyon değişikliği)
Mikrodalga	10 ² – 1	Dönme seviyeleri arasındaki geçişler (yön değişimi)
Elektron Spin Rezonans	1 – 10 ⁻²	Manyetik alanda elektron spin seviyeleri arasındaki geçişler
Nükleer Manyetik Rezonans	10 ⁻² – 10 ⁻⁴	Manyetik alanda nükleer spin seviyeleri arasındaki geçişler

2.4.1.3. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

Malzemelerin kristal yapısını tayin etmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri X-ışını kırınım yöntemi (XRD)'dir. Bir madde saf veya farklı maddeler ile karışımının bileşeni şeklinde bulunuyorsa, her zaman karakteristik bir kırınım deseni oluşturur. Pik konumlarının birim hücre parametrelerine, pik şiddetlerinin de atomların cinsine bağlı olması nedeniyle elde edilen kırınım deseni karakteristik bir özellik gösterir [69][70].

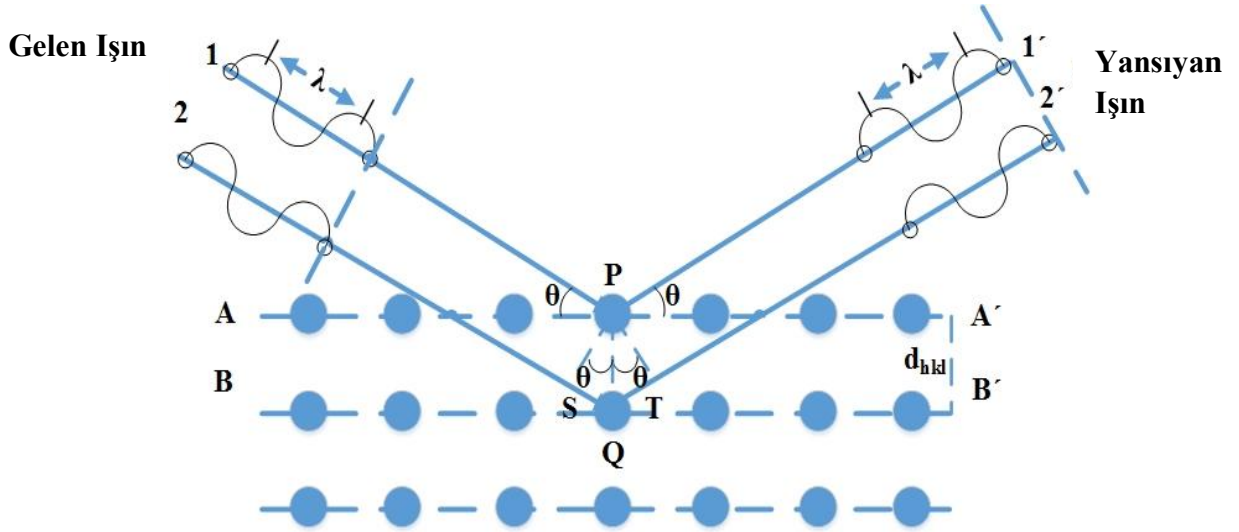
XRD, örnek ile etkileşim sonrası X-ışınlarında meydana gelen kırınımın izlenmesini içerir. Bu yöntem katı maddelerin veya tozların mevcut olan çeşitli kristalin fazlarının tespit edilmesi ve miktarlarının belirlenmesi için kullanılan bir kristalografik tekniktir. XRD yöntemi ile nanoparçacıkların kristal yapısının yanı sıra parçacık büyüklüğü de belirlenebilir [70][71].



Şekil 2.10. XRD cihazının temel bileşenleri

X-Işınları kristalin örneğe gönderildiği zaman, bu ışınların bir kısmının kırınımına uğramasıyla kırınım deseni elde edilir. Bu desenlerin kristal fazları uluslararası alanda kabul görmüş veri tabanlarındaki referans desenleriyle karşılaştırılarak tespit edilir (International Center of Diffraction Data-ICDD, vb.) [70][72].

XRD, organik ve inorganik yapıları belirlemek için en çok kullanılan tekniklerden birisidir. Ayrıca yaygın olarak nanopartiküller ve ince filmler için de kullanılmaktadır. Ancak bu yapılar düzenli olmalıdır amorf malzemelerle çalışılırken doğrudan kullanılamaz. XRD nin bir diğer dezavantajı ise, düşük simetriye sahip karışım fazları arasında ayırım yapmanın zor olmasıdır. Bu zorluk düşük simetride daha fazla sayıda kırınım piki oluşmasından kaynaklanır [70][72].



Şekil 2.11. Bragg şartı

Atomlar birbirinden d mesafesi ile ayrılmış paralel düzlemler arasında bir dizi oluştururlar. Bu durum malzemenin doğasına göre çeşitlilik gösterir. λ dalga boyuna sahip monokromatik X-ışını demeti kristal örnek üzerine θ açısı ile gönderildiğinde düzleme gelen ışınlar, düzlemden yansıdıktan sonra yapıcı girişim oluşturabilmek için gelen ışının dalga boyunun tam katları şeklinde ilerlemelidir. Yapıcı girişim desenleri, Bragg şartının ($\lambda \leq 2d$) sağlandığı durumlarda meydana gelir. Bragg Yasası

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.6)$$

bağıntısı ile ifade edilmektedir.

Toz kırınımında üç boyutlu kırınım verisi küresel ortalama yolu ile bir boyut üzerinde üst üste binmiştir. Sonuç olarak ayrı ayrı ölçülecek yansımalar birbirleri ile örtüşmüştür. Örtüşmenin derecesi Bragg açısı ve birim hücre boyutları ile artar. Bragg yansımalarının tesadüfen meydana gelmesiyle örtüşme artacağı gibi, uzay grubu simetrisine bağlı olarak sistematik olarak da artabilir [70][71].

2.4.1.3.1. Karakterizasyonda Kullanılan XRD Cihazı ve Ölçüm Parametreleri

Örneklerin ölçümleri şekilde görülen PANalytical X'Pert Pro MPD cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihazda X-ışını olarak bakır (Cu) kaynaklı tüp kullanılmıştır. Kullanılan kaynağın dalga boyu yaklaşık olarak 1,541874 Å'dur. Tüp, ölçümler sırasında 45 kV ve 40 mA değerlerine ayarlanmıştır.

Ölçüm sonucunda elde edilen veriler Topas Academic ve Origin programları ile değerlendirilmiştir.



Şekil 2.12. Ölçümlerde kullanılan PANalytical X'Pert Pro MPD Cihazı

2.4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

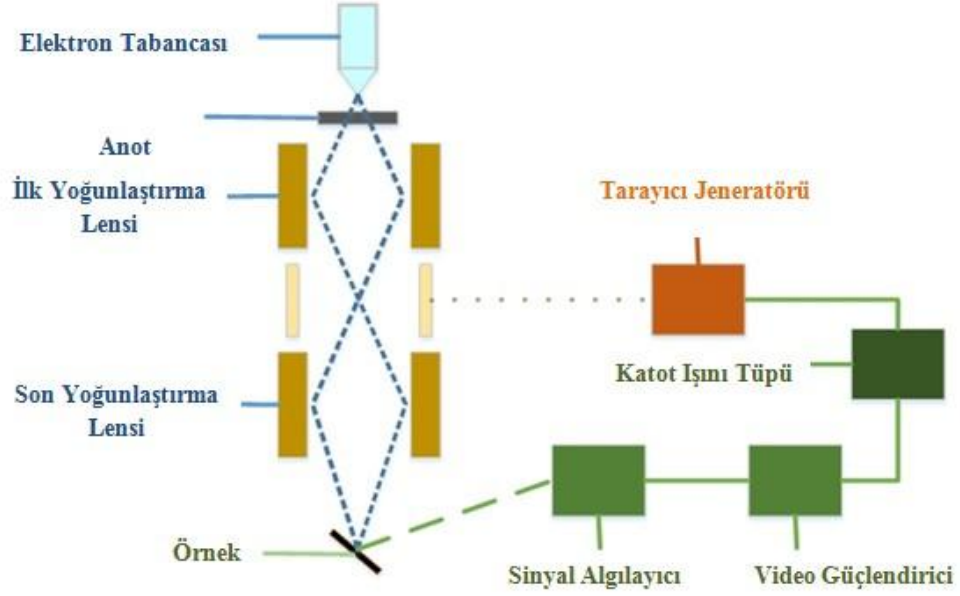
Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), hemen hemen her malzemenin yüzeylerini yaklaşık 1 nm'ye kadar çözünürlükle görüntüleme için kullanılan güçlü ve popüler bir tekniktir. SEM, yüksek vakum altında çalışarak numunenin yüksek çözünürlüklü karakterizasyonuna olanak sağlar.

SEM tarafından sunulan görüntü çözünürlüğü sadece elektron demetinin özelliklerine değil, aynı zamanda elektron demetinin numune ile etkileşimine bağlıdır. Gelen bir elektron demetinin numune ile etkileşimi, tipik olarak 50 eV'den daha düşük enerjilere sahip ikincil elektronları üretir. Emisyon verimi hassas yüzey geometrisine, yüzeyin kimyasal özelliklerine ve malzemenin kimyasal bileşimine bağlıdır. Böylece SEM, yüzey topolojisi, morfolojisi ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi sağlayabilir. SEM yönteminin yüksek çözünürlük özelliği, nano ölçekte yapısal özelliklerin ve işlevlerin kritik olduğu nanomalzemeleri saptamaya imkan sağlar [73].

SEM cihazı, bir elektron tabancası ve vakumda çalışan iki veya daha fazla elektromanyetik mercekten oluşur. Elektron tabancası serbest elektronlar üretir ve bu elektronları SEM'de 1-40 keV arasındaki enerjilere hızlandırır. Yoğunlaştırıcı merceklerin amacı, örnek üzerinde küçük, odaklanmış bir elektron probu oluşturmaktır. Elektron tabancası tarafından üretilen monokromatik elektron demeti, ilk olarak yoğunlaştırıcı mercek vasıtasıyla örnek üzerine odaklanır.

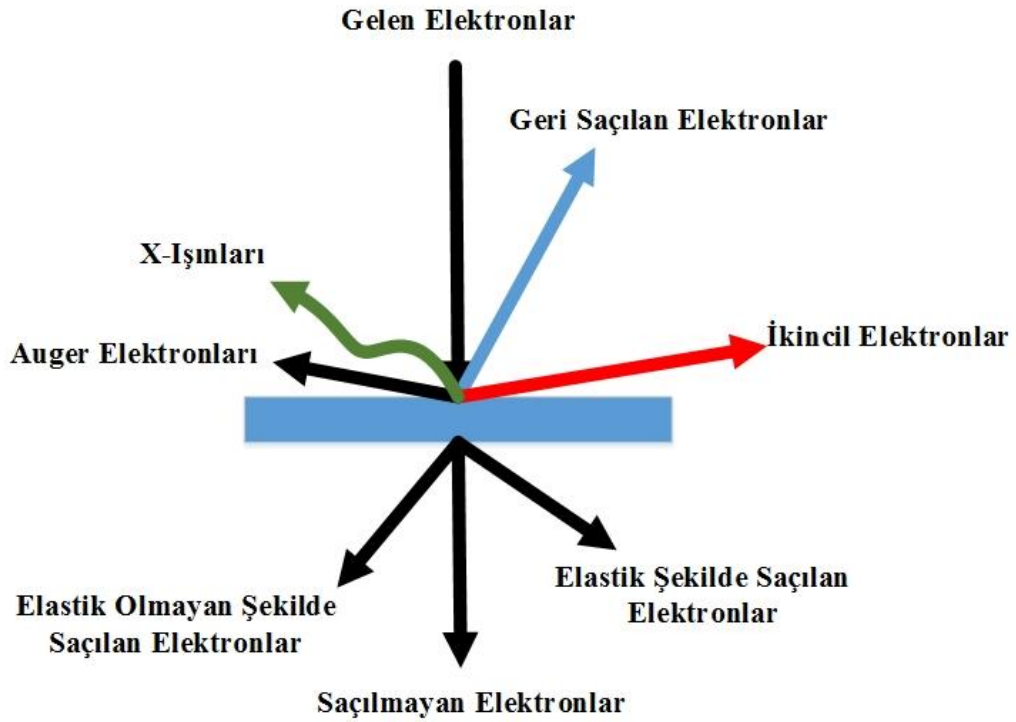
SEM, numune yüzeyinde, kabul edilebilir bir görüntü oluşturmak için yeterli akımı taşıyan ve çapı 10 nm'den küçük olan bir elektron probu oluşturabilir. SEM, elektron tabancasından gönderilen elektron demetinin analizi yapılan örneğin yüzeyi ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan sinyallerin sinyal toplayıcı tarafından toplanması ve incelenmesi prensibine dayanarak çalışır. Hızlandırılmış elektronların çarptığı numunedeki her nokta, elektromanyetik radyasyon şeklinde sinyal yayar [73]–[75].

SEM cihazı elektron tabancası, anot, ilk yoğunlaştırma merceği, son yoğunlaştırma merceği, sinyal algılayıcı, tarayıcı jeneratör, katot ışını tüpü, video güçlendirici bileşenlerinden oluşmaktadır. Bu bileşenler Şekil 2.13'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13. SEM cihazının temel bileşenleri

Elektron ışını ile numune arasındaki etkileşim, numunede geri saçılmış elektronlar (BSE), X ışını, ikincil elektronlar (SE) ve Auger elektronları üretir. Bu çeşitli elektronlar algılanır ve tespit edilen sinyal incelenen numune hakkında bilgi içerir. BSE, SE'den daha ağır elementlere karşı daha duyarlıdır [73].



Şekil 2.14. Elektron numune etkileşimi

Bu radyasyonun seçilmiş kısımları, genellikle ikincil elektron (SE) ve / veya geri saçılan elektronlar (BSE), bir detektör tarafından toplanır ve elde edilen sinyal, bir bilgisayar monitöründe büyütülür ve gösterilir. SEM yüksek vakum altında çalıştırıldığı için, incelenebilecek örnekler yüksek vakumla ($\sim 10^{-5}$ mbar) uyumlu olmalıdır. Bu, su ve diğer uçucu bileşenleri içeren sıvıların ve malzemelerin doğrudan incelenemeyeceği anlamına gelir.

Aynı zamanda, toz numunelerinin, örnek tutucu alt tabakasına sıkı bir şekilde sabitlenmesi gerekir, böylece SEM numune haznesini kirletmezler. İletken olmayan materyallerin iletken bir numune tutucusuna bağlanması ve püskürtme veya buharlaşma ile ince bir iletken filmle kaplanması gerekir. Tipik kaplama malzemeleri Au, Pt, Pd, bunların alaşımları ve ayrıca karbondur.

Değişken basınçlı SEM (VPSEM) ve çevresel SEM (ESEM) gibi daha yüksek basınçlarda çalışabilen özel tipte SEM cihazları vardır. Böylece iletken olmayan materyaller (VP-SEM) ve sulu numunelerin (ESEM) karakterizasyonu yapılabilir [73]–[75].

Bu özelliklerinin yanı sıra SEM, nanopartikülleri karakterize etmek için sınırlı bir araçtır. SEM'in nanopartikül karakterizasyon analizine uygulanmasındaki asıl problem, bazen nanoparçacıkların alt katmandan (alttaşdan) açıkça ayırt edilememesi olabilir [76].

Örneklerin ölçümleri Şekil 2.15’de görülen FEI QUANTA 200F ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.15. Ölçümlerin gerçekleştirildiği FEI QUANTA 200F model SEM cihazı

2.4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri

Elektroanalitik teknikler, akım, potansiyel gibi elektriksel büyüklüklerin ölçümleri ve kimyasal parametrelerle olan ilişkilerini analiz etmeyi sağlayan tekniklerdir. Akım ve potansiyel arasındaki ilişkinin ölçülmesi endüstriyel uygulamalarda kalite kontrolü ve biyomedikal analiz gibi uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. 1980'lerin ortasından itibaren, ultra mikro elektroniklerin geliştirilmesi, biyolojik bileşenlerin ve elektrokimyasal transdüserlerin birleştirilmesi, voltametrik tekniklerin geliştirilmesi elektroanaliz yöntemlerinin popüler hale gelmesine ve yeni uygulama alanlarının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Homojen yığın çözeltileri içeren birçok kimyasal ölçümün aksine, elektrokimyasal işlemler elektrot-çözelti ara yüzünde gerçekleşir [77].

Çeşitli elektroanalitik teknikler arasındaki ayırım, nicelik için kullanılan elektrik sinyalinin türünü yansıtır. Üç temel elektroanalitik ölçüm tipi vardır, bunlar potansiyometrik, potansiyostatik ve voltametrik. Her üç ölçüm tipi de elektrokimyasal hücreyi oluşturan en az iki elektrot (iletken) ve bir temas örneği (elektrolit) solüsyonu gerektirir. İki elektrottan biri, hedef analit(ler)e cevap verir ve bu nedenle çalışma elektrot olarak

adlandırılır. Referans elektrotu olarak adlandırılan ikinci elektrot sabit bir potansiyele sahiptir. Yani, çözeltinin özelliklerinden bağımsızdır. Bunların yanı sıra analiz için bir de yardımcı elektrot kullanılabilir. Bu sisteme üçlü elektrot sistemi adı verilir [77].

Kontrollü-potansiyel (potansiyostatik) tekniklerde, uygulanan sabit bir potansiyele karşılık elde edilen akım ölçülmektedir. Potansiyelin rolü, optik ölçümlerdeki dalga boyununkine benzemektedir. Bu tür kontrol edilebilir bir parametre, kimyasal türlerin bir elektronu kazanmaya veya kaybetmeye zorlayan “elektron basıncı” olarak görülebilir (sırasıyla indirgeme veya oksidasyon). Buna göre, ortaya çıkan akım elektronların elektrot-çözelti ara yüzüne geçme hızını yansıtır. Potansiyostatik teknikler böylece elektroaktif olan, yani indirgemek veya yükseltgemek için yapılabilecek herhangi bir kimyasal türü ölçebilir.

Kontrollü-potansiyel tekniklerin sahip olduğu yüksek hassasiyet, elektroaktif türlere karşı seçicilik, geniş bir lineer aralık, taşınabilir ve maliyeti düşük enstrümantasyon örneklerin test edilmesine izin veren geniş bir elektrot yelpazesi bulunmaktadır.

Bu tekniklerin bazı özellikleri Çizelge 2.2'de özetlenmiştir. Son derece düşük (nanomolar) tespit limitleri çok küçük (5–20- μ L) numune hacimleri ile elde edilebilmekte, böylelikle rutin olarak 10–13 ile 10–15 mol arasında değişen analit miktarlarının belirlenmesine olanak sağlamaktadır.

Çizelge 2.2. Kontrollü potansiyel tekniklerin özellikleri [77]

Teknik	Çalışma Elektrodu	Tespit Sınırı (M)	Sürat	Yanıt Şekli
DC Polarografi	DME	10^{-5}	3	Dalga
NP Polarografi	DME	5×10^{-7}	3	Dalga
DP Polarografi	DME	10^{-8}	3	Pik
DP Voltametri	Katı	5×10^{-7}	3	Pik
SW Polarografi	DME	10^{-8}	0,1	Pik
AC Polarografi	DME	5×10^{-7}	1	Pik
Kronoamperometri	Sabit	10^{-5}	0,1	Geçici
Dönüşümlü Voltametri	Sabit	10^{-5}	0,1-2	Pik
Sıyırma Voltametrisi	HMDE, MFE	10^{-10}	3-6	Pik
Emici Sıyırma Voltametrisi	HMDE	10^{-10}	2-5	Pik
Emici Sıyırma Voltametrisi	Katı	10^{-9}	4-5	Pik
Emici Katalitik Sıyırma Voltametrisi	HMDE	10^{-12}	2-5	Pik

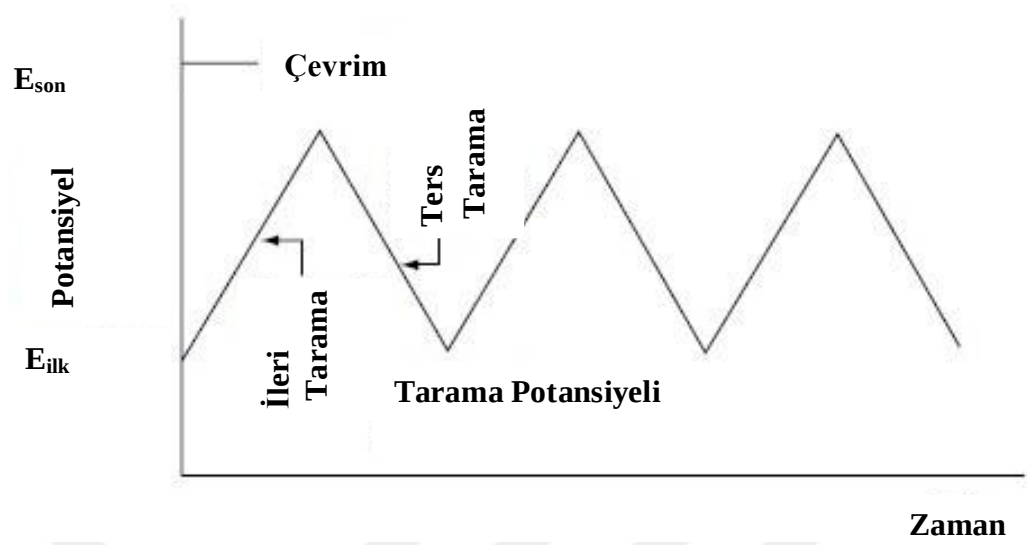
Voltametrik teknikler, çok çeşitli çözülmüş inorganik ve organik maddelerin kantitatif tayini için kullanılmaktadır.

Çeşitli ortamlarda oksidasyon ve indirgeme süreçleri, yüzeyler üzerinde adsorpsiyon işlemleri, elektron transferi ve reaksiyon mekanizmaları, elektron transfer işlemlerinin kinetiği ve termodinamik özellikleri gibi çeşitli amaçlar için voltametrik teknikler yaygın olarak tercih edilmektedir. Voltametri tekniğinde üçlü elektrot sistemi kullanılır. Voltametri tekniği, referans elektrotu ile çalışma elektrotu arasına sabit bir potansiyel uygulandığında, yardımcı elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki akımı ölçmeyi sağlayan tekniktir. Çeşitli voltametrik teknikler,

- Doğrusal Tarama Voltametri (LSV)
- Kare Dalga Voltametri (SWV)
- Anodik Sıyırma Voltametrisi (ASV)
- Normal Nabız Polarografisi (NPP)
- Hızlı Tarama Döngüsel Voltametri (FSCV)
- Dönüşümlü voltametri (CV)'dir.

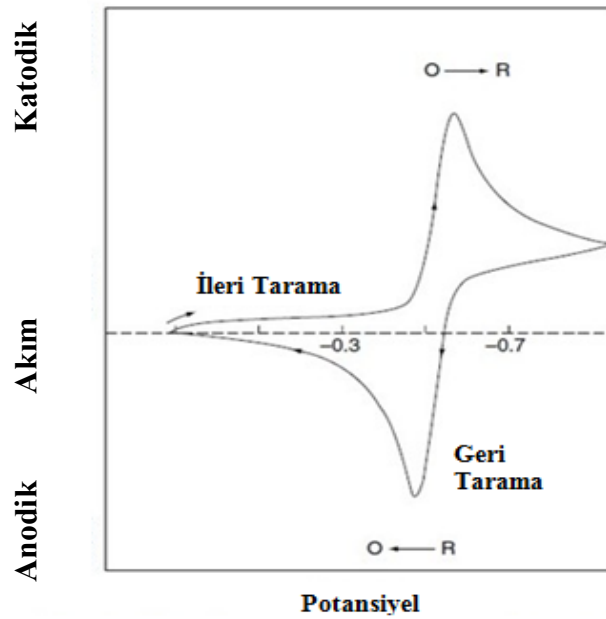
2.4.2.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Elektroaktif türlerin karakterizasyonunda Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği yaygın olarak kullanılan ve özellikle tercih edilen bir yöntemdir. Ayrıca modifiye yüzeylerin, çeşitli redoks problemleri ile karakterizasyonlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Sabit potansiyel uygulanarak elde edilen bir modifiye yüzey, genellikle tek-tabaka yerine çok tabakalı olmaktadır. Ancak dönüşümlü Voltametri tekniği, tarama hızı ve tarama sayısı (çevrim sayısı) belirlenerek, tek tabakalı yüzeylerin elde edilmesine elverişli bir tekniktir. Bu teknikte, uygulanan potansiyele karşı, akımın değişimi incelenir. Potansiyel taraması bir başlangıç potansiyeli ve bitiş potansiyeli arasında yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde bir tarama başlar. Tersinir sistemlerde ileri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir.



Şekil 2.16. Dönüşümlü voltametrik deneyde potansiyel zaman uyarım sinyali [77]

Potansiyel taraması sırasında, potansiyometre, uygulanan potansiyelden kaynaklanan akımı ölçer. Elde edilen akım-potansiyel eğrisi bir dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltamogram, çok sayıda fiziksel ve kimyasal parametrenin, zamana bağlı bir göstergesidir.



Şekil 2.17. Geri dönüşümlü bir redoks işlemi için tipik bir dönüşümlü voltamogram (O + ne⁻ ↔ R)

Şekil 2.17, tek bir potansiyel döngü sırasında geri çevrilebilir bir redoks çiftinin beklenen yanıtını göstermektedir. Burada O, indirgenebilir bir tür olmak üzere R, O'nun indirgenmiş halini temsil etmektedir. Başlangıçta sadece oksitlenmiş form O'nun mevcut olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle, ilk yarı-çevrim için, herhangi bir indirgemenin meydana gelmediği bir değerden başlayarak, negatif bir potansiyel tarama seçilir. Uygulanan potansiyel redoks işlemi için karakteristik E_0 'a yaklaştıkça, zirveye ulaşılan kadar katodik bir akım artmaya başlar. Ardından potansiyel taraması ters yönde devam eder. Dönüşümlü voltamogramdaki karakteristik pikler, elektrot yüzeyinin yakınında difüzyon tabakasının oluşmasından kaynaklanır.

Dönüşümlü voltamogram birkaç önemli parametre ile karakterize edilmektedir. Bu teknikte akım ilk olarak Randles ve Sevcik tarafından incelenmiştir. Randles ve Sevcik'e göre pik akımı;

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C V^{1/2} \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilir. Burada

I_p : pik akımı (A),

n : aktarılan elektron sayısı,

A : elektrot yüzey alanı (cm^2),

D : difüzyon katsayısı (cm^2/s),

C : elektroaktif türün derişimi (mol/cm^3)

V : tarama hızı (V/s)'dır.

Dönüşümlü voltametri, bir karakterizasyon yöntemi olmakla birlikte aynı zamanda yüksek konsantrasyonlu maddelerin analizine imkan sağlayan bir analiz yöntemidir. Daha düşük konsantrasyonlu maddeler diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile tayin edilir.

Dönüşümlü voltametri tekniğinden kantitatif analizler, adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin ve mekanizmalarının incelenmesi ve yüzey modifikasyonu gibi çeşitli bilimsel çalışmalarda birçok farklı alanda yararlanılmaktadır.

2.4.2.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans tekniği, frekans değişimlerine bağlı olarak gerçekleşmesi nedeniyle elektrokimyasal impedans spektroskopisi adını almıştır. CV tekniği geniş bir potansiyel aralığında uygulandığı için ölçüm yapılan yüzeyin zarar görme riski vardır. Elektrokimyasal impedans tekniği ise hassas bir teknik olmasının nedeniyle modifiye yüzeylerdeki moleküler yapıların hasar görmeden karakterize edilmesini sağlar. Bunun nedeni uygulanan potansiyelin genliğinin çok düşük olmasıdır. Sahip olduğu bu önemli özellik EIS yönteminin film yüzeylerinin karakterizasyonu ve biyolojik sistemlerin incelenmesi gibi birçok uygulama alanında kullanılmasını sağlamaktadır. Elektrokimyasal sistemlerin denge halinde incelenmesi EIS tekniğin en önemli avantajıdır. Elektrokimyasal sistemlere sinyal gönderilmesi sonucu sistemin cevabını ölçen voltametrik tekniklerde sistemin denge durumu bozulabilmektedir. EIS tekniğinde sisteme gönderilen AC potansiyelindeki frekans değişimi ile impedans ölçümü yapılır. Ölçümü yapılan impedansın sanal düzlemdeki grafiği Nyquist eğrisi olarak adlandırılır.

2.5. Nanosensörler ve triklosan tayini

Sensör, çeşitli moleküllere, iyonlara, DNA'ya, proteinlere, bakteri ve virüslere duyarlı algılama sistemlerine verilen genel isimdir. Bu grupların kalitatif veya kantitatif tayini; fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle mümkündür. Nanosensörler ise, yukarıda bahsedilen grup veya grupları çok düşük konsantrasyonlarda bile tayin edebilecek nanoplatform (nanoparçacık, nanofilm vb.) içeren sensör tekniklerine verilen isimdir [78].

Literatürde triklosanın çeşitli tekniklerle kantitatif tayini mümkün olmuştur. Bunlar arasında kromatografi teknikleri, özellikle de HPLC örnek olarak verilebilir [79][80]. Bazı çalışmalarda kromatografik tekniklerde ön işlem olarak moleküler baskılama tekniğiyle triklosan zenginleştirmesi yapılmak suretiyle analiz çalışılmıştır [81]. Mor ötesi-görünür bölge spektroskopisi tekniğiyle de kantitatif tayin mümkündür [82]. Son zamanlarda optik ve elektrokimyasal tekniklerle triklosan tayini çalışılmaya başlanmıştır [83]–[87]. Bir alışmada Zheng ve arkadaşları magnetit dop edilmiş karbon nanotüp çekirdek üzerine paladyum (Pd) nanoparçacık doplanmış polipirol manyetik nanokompozit elektrot ile diferansiyel puls voltametriyle (DPV) triklosan tayin yöntemi geliştirmiştir. 2,247 nM-2,752 nM arasındaki çalışma aralığında geliştirilen yöntemin alt tayin sınırı (LOD) 1,417 nM olarak hesaplanmıştır [83].

Wu ve çalışma arkadaşları, poli(diallildimetilamonyum klorür)ile fonksiyonlandırılmış grafen/Pd nanoparçacık (PDDA-Gr/PdNPs) modifiye camısı karbon (GC) elektrot üzerinde triklosan sensörü geliştirmişlerdir. DPV tekniği ile 0,009-20 μ M konsantrasyon aralığında geliştirilen yöntemin alt tayin sınırı 3,5 nM olarak tespit edilmiştir [84]. Literatürde başka bir çalışmada, çinkooksit nanoparçacık-karbon nanotüp (nZnO–MWCNT) modifiye camısı karbon (GC) elektrot üzerinde kare dalga voltametriyle (SWV) triklosan tayin yöntemi geliştirilmiştir. Yöntemin, 1,5 μ g/L–2000 μ g/L konsantrasyon aralığında alt tayin sınırı 1,3 μ g/L olarak tespit edilmiştir [85]. Bir diğer çalışmada Regiart ve arkadaşları mezoporöz karbon ile litografik baskılanmış elektrot üzerinde triklosan tayini çalışmıştır. Geliştirilen yöntemin 0,8 ng/mL - 40 ng/mL konsantrasyon aralığında SWV tekniğindeki LOD değeri 0,24 ng/mL olarak bulunmuştur [86]. Dai ve çalışma ekibi, karbon nanonoktacık ve kitosan ile modifiye GC elektrot yüzeyinde doğrusal voltametri (LSV) ile 10 nM – 1,0 mM konsantrasyon aralığında yöntem geliştirmiştir. Alt tayin sınırı değerini 9,2 nM olarak rapor etmişlerdir [87].

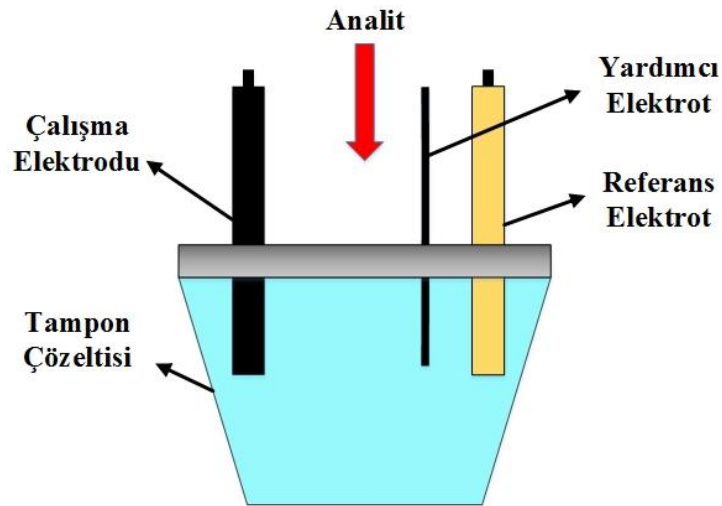
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Bu tez çalışması kapsamında, kömür katranı katkılı cam fiber üzerine çok duvarlı karbon nanotüp ve grafen nanoşerit dop edilmesiyle elde edilen elektrotların yapısal ve elektriksel özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca bu elektrotların kararlılığı incelenerek triklosan tayininde elektrokatalitik etki gösteren elektrot tespit edilmeye çalışılmıştır.

Tez çalışması kapsamında kullanılan elektrotların üretimi, Sayın Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ ile birlikte Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Analitik Kimya Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Üretimi yapılan elektrotların yapısal ve elektriksel özellikleri XPS, XRD, SEM, Raman, CV ve EIS yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

3.1. Kullanılan Araç-Gereç, Cihaz ve Sarf Malzemeler

Malzemeler hazırlanırken kullanılan kimyasal malzemeler bilinen saflıkta olup Merck, Fuluka, Sigma-Aldric, ve Riedel markalarından temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler HPLC saflıktadır. Kömür katranı, Orcan Asfalt ve Yalıtım Ürünleri A.Ş. (Tuzla) firmasından temin edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler için Ivium CompactStat (ABD) elektroanalizör cihazı ve üçlü elektrot sistemi (Şekil 3.1) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Üçlü elektrot sistemi şeması

Referans elektrot olarak $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ elektrotu, yardımcı elektrot olarak ise bir platin tel kullanılmıştır (Şekil 3.2). Bütün elektrokimyasal ölçümler HPLC saflıkta argon gazı altında yapılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyonlarda dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans (EIS) spektroskopileri kullanılmış ve ölçümler için 0,1M KCl destek elektroliti içinde 2 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ redoks prob karışımı kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektroanalizör ve elektrot sistemi

XPS ölçümleri Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'da bulunan, 10^{-7} Pa vakumda monokromatik $\text{Al-K}\alpha$ (1486,6 eV) ışın kaynaklı 50 W'lık X-ışınları anota sahip PHI 5000 Thermo Scientific firmasının K-Alpha cihazında gerçekleştirilmiştir. Raman verileri, Dumlupınar Üniversitesi'nde HR-800 (HORIBA-JobinYvon, Fransa) konfokal raman sistemi ile elde edilmiştir. SEM görüntüleri UNAM'da FEI QUANTA marka mikroskopla alınmıştır. XRD desenleri UNAM'da PANalytical X'Pert Pro MPD marka cihazı ile alınmıştır.

3.2. Modifiye Elektrotların Hazırlanması

3.2.1. Cam Fiberlerin Temizlenmesi

Cam Fiber (GF) piyasada ticari olarak bulunan ve kaolenin yüksek sıcaklıkta ergitilmesi ile elde edilen alüminyum silikat yapısındadır. GF 0,01M HCl ile ultrasonik banyo içerisinde 10 dakika sırasıyla su ve asetonitril / izopropil alkol (1:1, V/V) karışımı içerisinde 10'ar dakika temizlenmiştir. Aseton ile yıkanan GF oda sıcaklığında kurutulmuştur.

3.2.2. Grafen Nanoşeritlerin Hazırlanması

Çok duvarlı karbon nanotüpün (MWCNT) 0,5 g'ı alınarak 50 ml H_2SO_4 içerisinde 8 saat karıştırılmıştır. Karışım üzerine MWCNT'ün kütlece 5 katı olacak şekilde 2,5 g $KMnO_4$ eklenmiştir. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırılan süspansiyon 55-70°C sıcaklık aralığında 1 saat daha karıştırılmıştır. $KMnO_4$ 'nın tamamı reaksiyona girdikten sonra tuz-buz banyosu içinde süspansiyon üzerine az miktarda H_2O_2 ilave edilmiştir. Çözelti içerisinde koyu renkte bir ton farkı meydana gelmiştir. Elde edilen GNR Hermle (Z36HK, Almanya) marka santrifüj ile 15000 rpm de 10 dakika santrifüj edilmiştir (Şekil 3.4). Elde edilen çökelek 0,1 M HCl ile 2 defa yıkanarak tekrar santrifüj edilmiştir. Son olarak GNR aynı şartlarda 2 defa su ile yıkanarak santrifüj edilmiş ve vakumlu etüvde 6 saatte kurutulması sağlanmıştır [56].



GF-CTP

GF-CTP-MWCNT

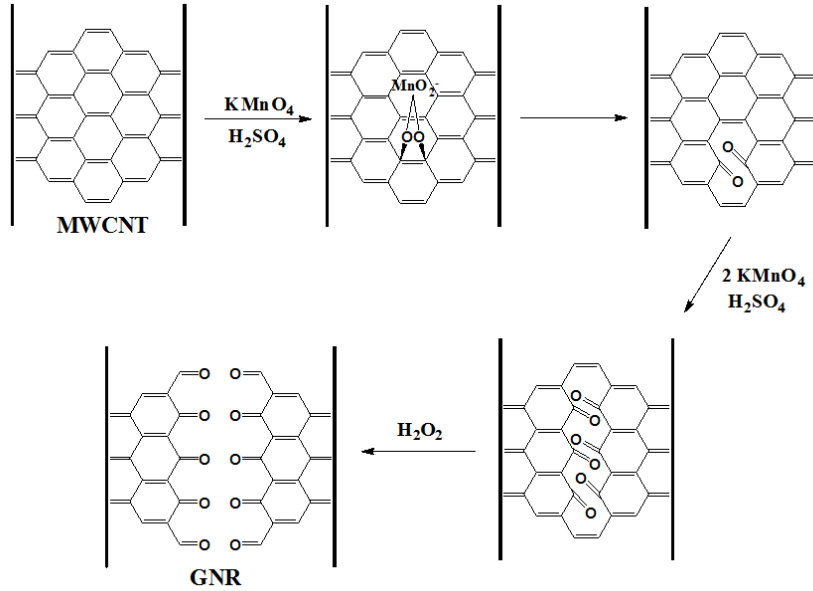
GF-CTP-GNR

Şekil 3.3. Elektrotların yapımında kullanılan malzemelerin pirolizlenmemiş hali



Şekil 3.4. Santrifüj işleminin yapıldığı ultrasantrifüj cihazı

Şekil 3.5’de, karbon nanotüpün bir duvarının potasyum permanganat ve sülfürik asit karışımıyla açılması gösterilmiştir. Nihai ürün kısmında ise oksidasyonun belirli bir sınırı olmayacağı için, karbonil (kinoik) uçlarının yanı sıra hidroksil ve karboksil uçlarının da oluşabileceği gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Karbon nanotüplerin kimyasal yükseltgenmesi ile grafen nanoşeritlerin hazırlanması

3.2.3. Karbon Nanotüp ve Grafen Nanoşerit Elektrotların Hazırlanması

Kütlece %0,5, %0,75, %1,0, %1,25 ve %1,50 GNR içeren 10 g kömür katranı (CTP) örnekleri hazırlanmıştır. CTP'yi akıcı hale getirmek için 5 ml aseton kullanılmıştır. Karbon nanotüp içeren örneği hazırlamak için kütlece %1,0 MWCNT içeren 10 g CTP, 10 g'lık cam fiber ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Referans olması bakımından 10 g CTP ve 10 g GF karışımını içeren malzemede hazırlanmıştır.

Her bir malzeme oda sıcaklığında kurutularak Protherm (ABD) marka tüp fırın içerisinde (Şekil 3.5) inert azot gazı ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında 1000 °C'ye kadar ısıtılarak 1 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Aynı ısıtma hızı ile numuneler soğutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan elektrotlar ve özellikler Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.6. Karbonizasyon işlemlerinde kullanılan kamaralı tüp fırın

Çizelge 3.1. Hazırlanan elektrotlar ve özellikleri

Sıra	Elektrot Adı	Özellik
1	CTP	Sadece kömür katranının ısıtılması sonucu elde edilen elektrot
2	GF-CTP	Cam fiber ve kömür katranının ısıtılması sonucu elde edilen elektrot
3	GF-CTP-MWCNT	Kömür katranı içerisine %1,0 MWCNT dop edilmiş, cam fiber ile desteklenmiş, ısıtılması görmüş elektrot
4	GF-CTP-GNR1 GF-CTP-GNR2 GF-CTP-GNR3 GF-CTP-GNR4 GF-CTP-GNR5	Kömür katranı içerisine sırasıyla %0,5, %0,75, %1,0, %1,25 ve %1,50 GNR dop edilmiş, cam fiber ile desteklenmiş, ısıtılması görmüş elektrotlar

Isıtılması maruz bırakılmış her bir malzeme Retsch PM100 (Almanya) değirmeni ile 1 saat 500 rpm’de öğütülerek toz haline getirilmiştir (Şekil 3.6). Çok az miktarda doğal reçine (*Cedrus libani* A. Rich.) püskürtülerek muamele edilen toz numuneler, 3000 ton basınç altında preslenerek disk haline getirilmiştir. Elde edilen disk elektrotlar 75 °C’de vakumlu etüv içinde 1 gün bekletilmiştir. Kullanım esnasında disk elektrotlar bir bakır bağlaç yardımıyla iletkenliği sağlanarak teflon tüp içine yerleştirilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Öğütme işlemlerinin yapıldığı cihaz



Şekil 3.8. Karbonize edilmiş disk elektrotların çalışma elektrotu olarak kullanıldığı teflon sistem

3.3. Elektrotların Karakterizasyonu ve Optimizasyonu

Elektrotlar ilk olarak elektrokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. 0,1 M KCl içerisinde 2 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ redoks prob kullanılarak bütün elektrotların dönüşümlü voltaogramları elde edilmiştir (Voltamogram değerleri Çizelge 4.5’de, voltamogramlar Şekil 4.21’de verilmiştir.). Aynı redoks prob ile EIS ölçümleri yapılarak elektrotların performansları değerlendirilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri fit edilerek eşdeğer elektriksel devre modelleri yapılarak elektrotlar karakterize edilmiştir.

GF-CTP-GNR3 elektrotun kararlılığı Ferri-Ferrosiyanür redoks probu ile iki şekilde incelenmiştir. İlk olarak bu elektrotun 7 günlük açık havada oda koşullarında saklanabilirliği CV ile takip edilmiştir. Bir diğer kararlılık parametresi olarak kullanım sayısı seçilerek aynı elektrotun redoks prob içindeki 50 defalık kullanım sonuçları CV ile takip edilerek kararlılık verileri elde edilmiştir. Malzemelerin diğer karakterizasyonları Raman, XPS, SEM ve XRD yöntemleri ile yapılmıştır.

CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR1-5 elektrotlarından, triklosanın elektrokimyasal yükseltgenmesinde elektrokatalitik etki gösteren elektrot belirlenerek optimize edilmiştir. Triklosana elektrokatalitik etki gösteren elektrot belirlendikten sonra

0,1 M'lık PBS tamponunda çeşitli pH aralığında (5-9) hazırlanan triklosanın CV ölçümleri alınarak optimum pH belirlenmiştir.

3.4. Triklosanın Elektrokimyasal Ölçümü ve Kalibrasyon Çalışması

GF-CTP-GNR3 elektrotu kullanılarak 5 μ M triklosanın pH=7 PBS tamponunda çeşitli tarama hızlarında (10-200 mV/s) CV ölçümleri alınarak pik akımı-tarama hızının karekökü eğrisi elde edilerek difüzyon kontrollü kantitatif tayininin yapılabilirliği gösterilmiştir.

0,1 M PBS tamponu (pH=7) içinde 5 nM-15 μ M (5 nM; 50 nM; 100 nM; 400 nM; 800 nM; 1,5 μ M; 3,0 μ M; 7,0 μ M ve 15,0 μ M) konsantrasyon aralığında triklosanın diferansiyel puls voltametri tekniği ile voltamogramları elde edilmiştir. Veriler değerlendirilerek kalibrasyon grafiği, kalibrasyon denklemi ve R^2 değerleri elde edilmiştir. Geliştirilen yöntemin alt tayin sınırı (LOD) ve kantitatif tayin sınırı (LOQ) belirlenmiştir (S/N=3). Ölçümler 5'er defa tekrarlanarak standart sapmalarıyla birlikte verilmiştir. Geliştirilen yöntemin doğruluğu ve hassasiyeti birbirinden bağımsız 5 seri olarak 50 ve 100 nM gün içi ve günler arası (ardışık 7 gün) olarak belirlenmiştir.

Triklosanın voltametrik olarak tayininin yapılmasına engel olabilecek bazı iyon ve molekül gruplarının girişim etkileri incelenmiştir. Bunun için ortama 60 μ M Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- , Mn^{2+} , SO_4^{2-} , o-nitrofenol, dopamin, askorbik asit, sitrik asit ve D-glikoz eklenmiştir. 5 μ M triklosanın pik akımı % değişimleri takip edilerek iyon ve moleküllerin girişim etkileri hakkında bilgi edinilmiştir. Gerçek numune analizi olarak çeşme suyu numuneleri (S1, S2, S3, S4) kullanılmış olup 50 nM, 100 nM ve 500 nM ve 1000 nM triklosanın % geri kazanım değerleri belirlenmiştir.

4. DENEYSEL VERİLER

Bu tez çalışmasında farklı malzemeler kullanılarak üretilen elektrotların elektriksel ve yapısal özelliklerinin analizi detaylı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında üretilen elektrotların, özellikle son yıllarda toksik özellikleri endişeye yol açan triklosanın tayininde kullanılabilirliği hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

4.1. Karakterizasyon Bulguları

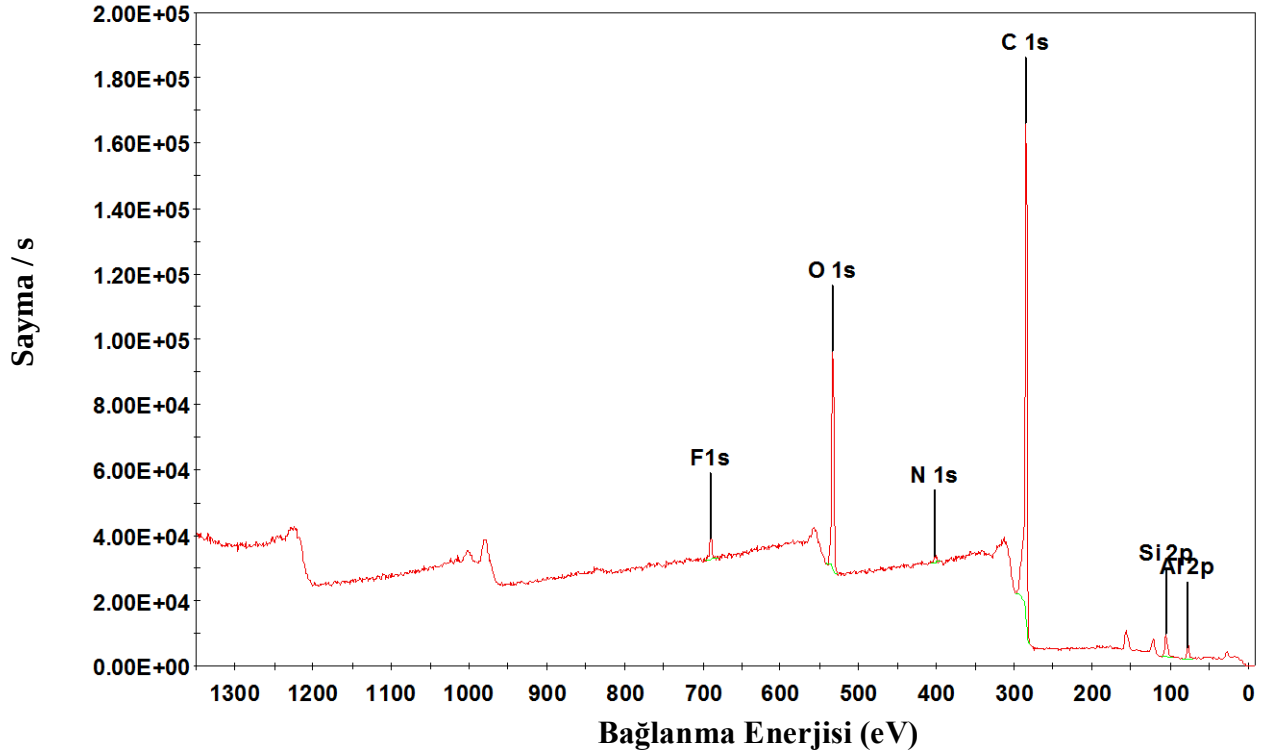
4.1.1. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Verileri

XPS analizi sırasında gerçekleştirilen genel tarama sonuçlarıyla elektrot malzemelerinin elementel dağılımı, yüksek çözünürlük XPS sonuçları ile de örneklerin bağ yapıları ve atomik yüzde dağılımları hakkında bilgi edinilmiştir.

Numunelerin XPS analizleri UNAM'da bulunan Thermo Scientific firmasının K-Alpha modeli cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde 1486,6 eV enerjiye sahip monokromatik alüminyum X-ışını kaynağı kullanılmıştır. XPS verileri toz halindeki katı örneklerden alınmış olup elde edilen tüm verilerin analizleri Origin programı ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle örneklerin elementel yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için tüm malzemelerin genel taraması yapılmıştır. Bu taramalar sonucunda elde edilen veriler bağlanma enerjisine (eV) karşılık sayma sayısı (sayma/s) olarak Şekil 4.1, 4.4 ve 4.7'de verilmiştir. Örneklerde bulunan elementlerin türleri ve atomik yüzdeleri Çizelge 4.4'de kıyaslamalı olarak yer almaktadır.

Örneklerin içerisinde ağırlıklı olarak bulunan karbon ve oksijen elementlerine ait bağ yapılarını detaylı olarak görebilmek için yüksek çözünürlük XPS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Oksijen elementine ait yüksek çözünürlük dar bölge XPS ölçüm sonuçları GF-CTP, GF-CTP-MWCNT, GF-CTP-GNR malzemeleri için sırasıyla Şekil 4.2, 4.5 ve 4.8'de, karbon elementine ait yüksek çözünürlük dar bölge XPS ölçüm sonuçları ise GF-CTP, GF-CTP-MWCNT, GF-CTP-GNR malzemeleri için sırasıyla Şekil 4.3, 4.6 ve 4.9'da verilmiştir.

Cam fiber-kömür katranının karbonizasyonu sonucu elde edilen elektrot malzemesinin (GF-CTP) geniş aralık XPS spektrumu Şekil 4.1’de, XPS genel spektrumunda tespit edilen elementel bileşenlerin özellikleri ise Çizelge 4.1’de yer almaktadır.



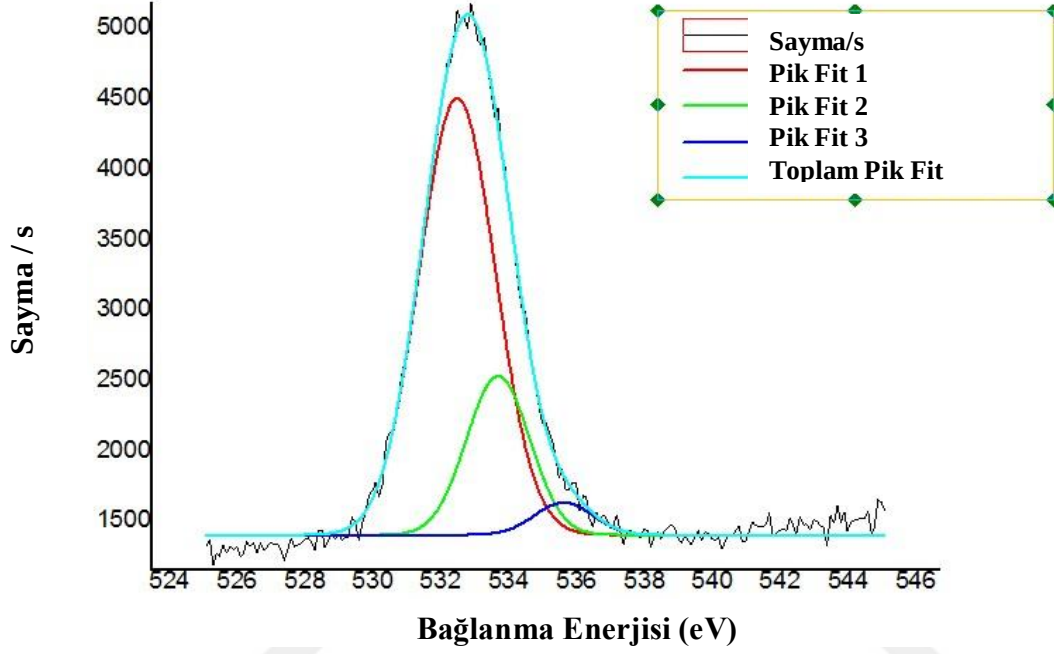
Şekil 4.1. GF-CTP için geniş aralık XPS spektrumu

Çizelge 4.1. GF-CTP için geniş aralık XPS spektrumundan elde edilen genel tarama elementel bileşen verileri

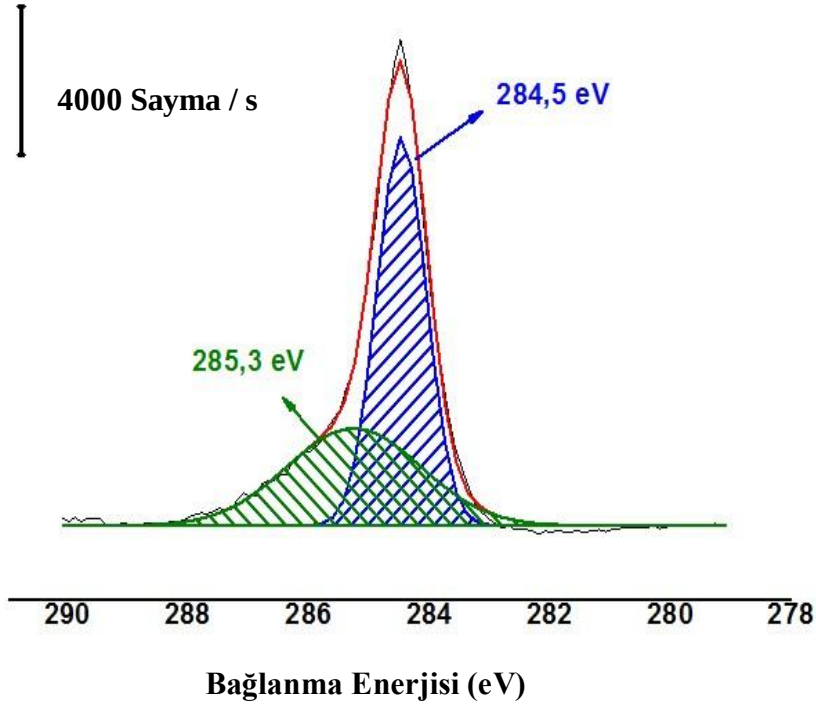
Elementin Adı	Başlangıç BE (eV)	Pik BE (eV)	Bitiş BE (eV)	Yükseklik CPS	FWHM (eV)	Atomik %
Al2p	84,08	76,78	69,88	3663,29	3,56	3,18
Si2p	110,00	104,94	95,00	6903,44	3,47	4,03
C1s	298,00	285,00	279,00	139459,20	2,84	75,33
N1s	407,73	401,99	393,73	1865,27	1,13	0,63
O1s	541,33	533,21	525,93	65989,38	3,65	15,74
F1s	698,00	689,84	680,55	6034,56	2,76	1,10

GF-CTP elektrot malzemesinin yüzey yapıları incelendiğinde yapıda C, O, F, N, Si ve Al elementleri tespit edilmiştir. Malzemenin içerisinde ağırlıklı olarak C (%75,33) ve O (%15,74) elementlerinin bulunduğu görülmüştür.

Şekil 4.2’de GF-CTP için O1s dar bölge XPS spektrumu verilmiştir. O1s’in XPS spektrumu fit edildiğinde 532,48 eV, 535,08 eV ve 536,19 eV değerinde görülen pikler malzemenin yapısında C=O ve C-O grubunun olduğunu göstermektedir.



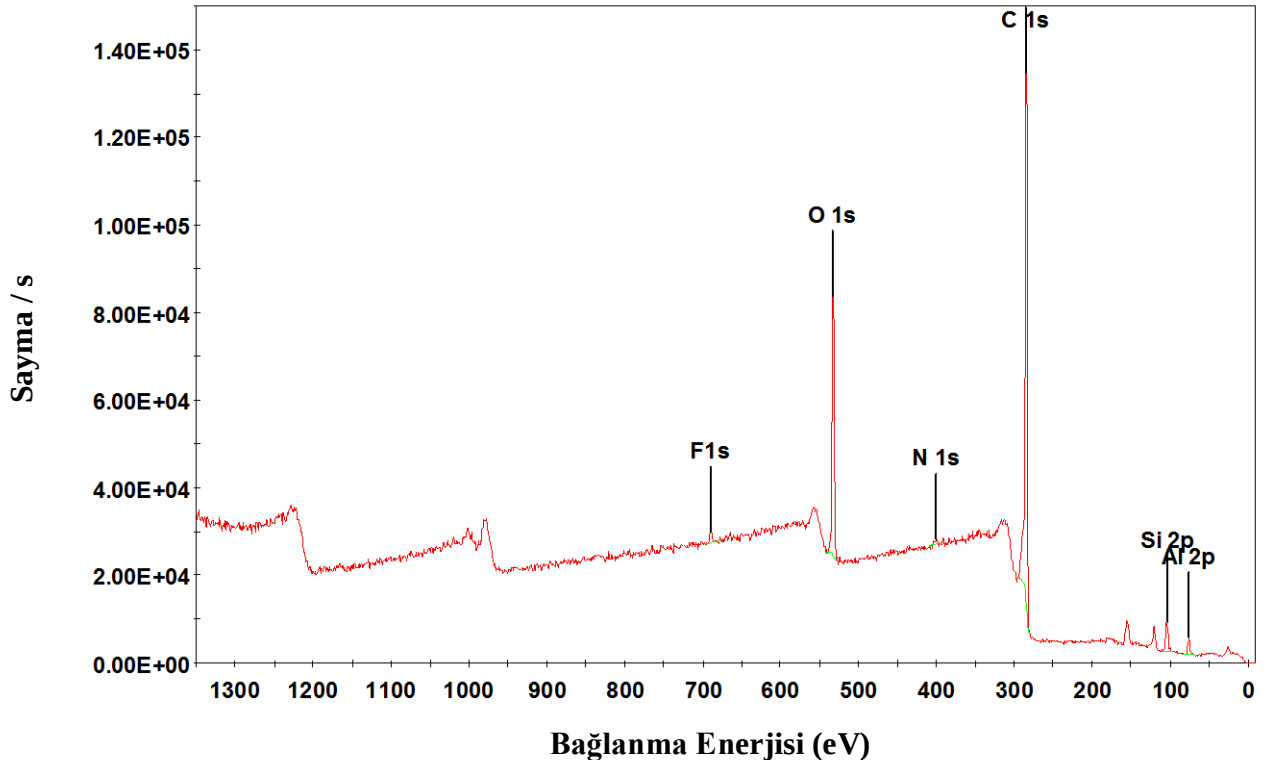
Şekil 4.2. GF-CTP için yüksek çözünürlüklü O1s dar bölge XPS spektrumu.



Şekil 4.3. GF-CTP için yüksek çözünürlüklü C1s dar bölge XPS spektrumu.

Şekil 4.3’de GF-CTP’nin C1s dar bölge spektrumu yer almaktadır. XPS spektrumunda 284,5 eV değerinde görülen pik, yapıda C-C/C=C grubu ve 285,3 eV değerinde görülen pik ise C=O grubu olduğunu göstermektedir.

Cam fiber-kömür katranı-çok duvarlı karbon nanotüp (GF-CTP-MWCNT) elektrot malzemesinin geniş aralık XPS spektrumu, Şekil 4.4’de verilmiştir. Çizelge 4.2’de XPS genel spektrumundan tespit edilen elementel bileşenlerin özellikleri yer almaktadır.

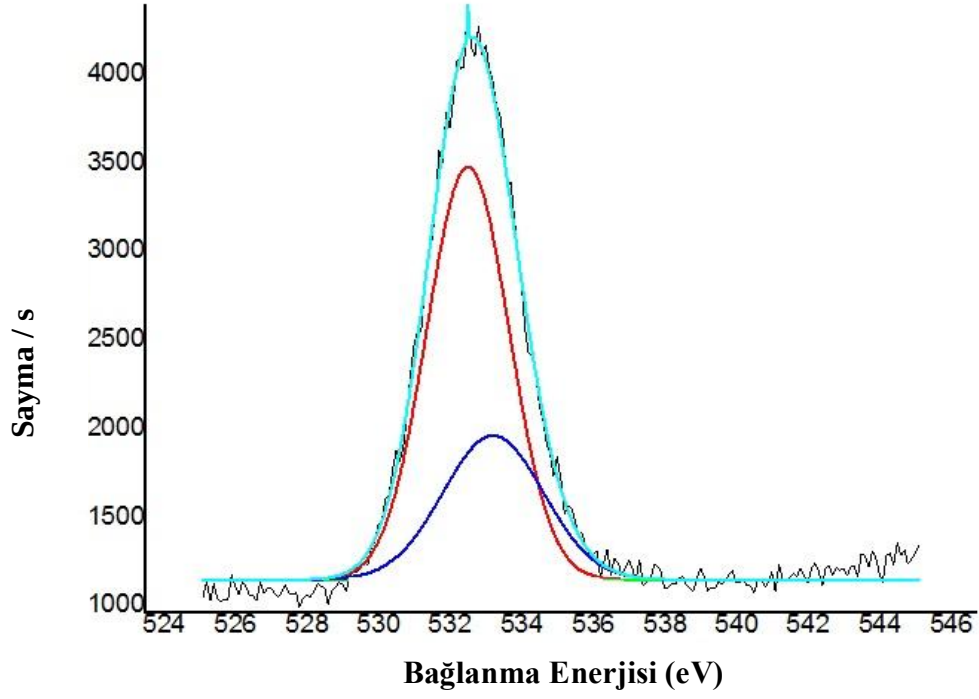


Şekil 4.4. GF-CTP-MWCNT için geniş aralık XPS spektrumu

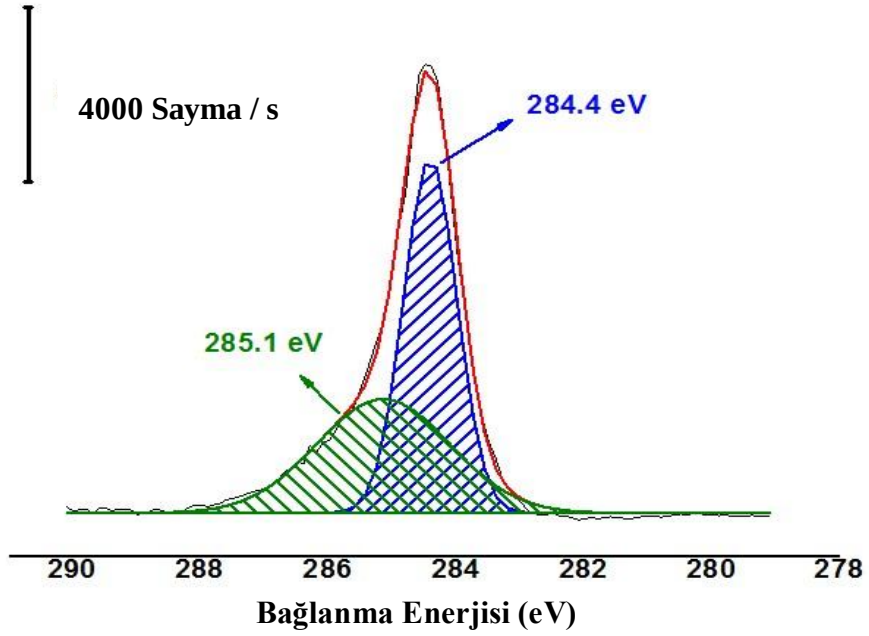
Çizelge 4.2. GF-CTP-MWCNT için geniş aralık XPS spektrumundan elde edilen genel tarama elementel bileşen verileri

Elementin Adı	Başlangıç BE (eV)	Pik BE (eV)	Bitiş BE (eV)	Yükseklik CPS	FWHM (eV)	Atomik %
Al2p	83,01	75,35	67,81	3735,15	3,33	4,00
Si2p	110,00	103,93	95,00	6310,97	3,19	4,31
C1s	298,00	284,93	280,24	117440,90	2,72	74,39
N1s	410,00	399,58	392,00	1098,06	0,52	0,27
O1s	540,04	532,88	525,64	58025,56	3,43	16,39
F1s	698,00	689,70	678,38	2552,23	2,92	0,64

GF-CTP-MWCNT'e ait geniş aralık XPS spektrumunda malzemenin F, O, C, N, Si ve Al elementlerini içerdiği görülmektedir. Elementlerin %74,39'u C ve %16,39'u O'dir.



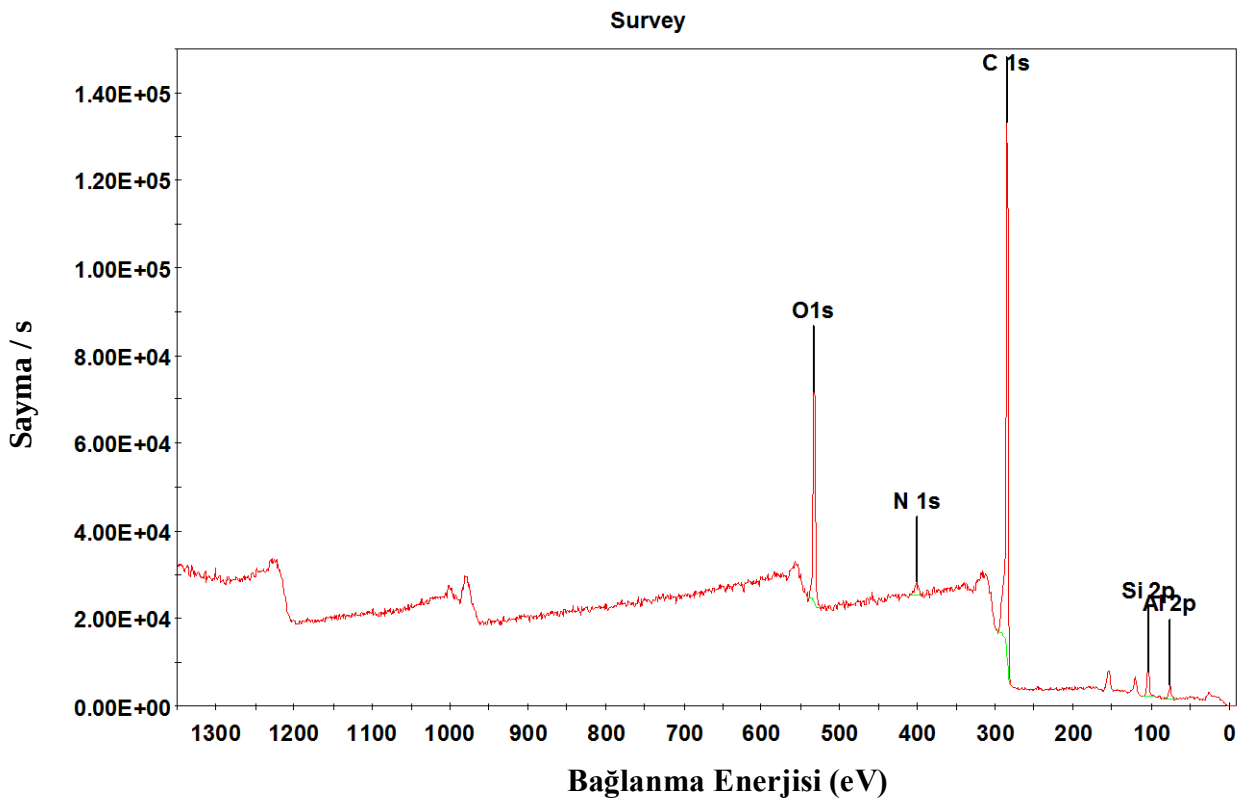
Şekil 4.5. GF-CTP-MWCNT için yüksek çözünürlüklü O1s dar bölge XPS spektrumu



Şekil 4.6. GF-CTP-MWCNT için yüksek çözünürlüklü C1s dar bölge XPS spektrumu

Şekil 4.5’de görülen GF-CTP-MWCNT için O1s dar bölge XPS spektrumu fit edildiğinde 532,48 eV ve 532,79 eV aralığında OH ve 533,66 eV değerinde O-C=O ve O=C grupları bulunmuştur. GF-CTP-MWCNT için C1s XPS spektrumu Şekil 4.6’da yer almaktadır. C1s’in XPS spektrumunda 284,4 eV değerinde C-C ve 285,1 eV değerinde C=O gruplarının olduğu görülmüştür.

Cam fiber-kömür katranı-grafen nanoşerit karışımından oluşan (GF-CTP-GNR) elektrot malzemesinin geniş aralık XPS spektrumu, Şekil 4.7’de verilmiştir. XPS genel spektrumundan tespit edilen elementel bileşenlerin özellikleri Çizelge 4.3’de yer almaktadır.

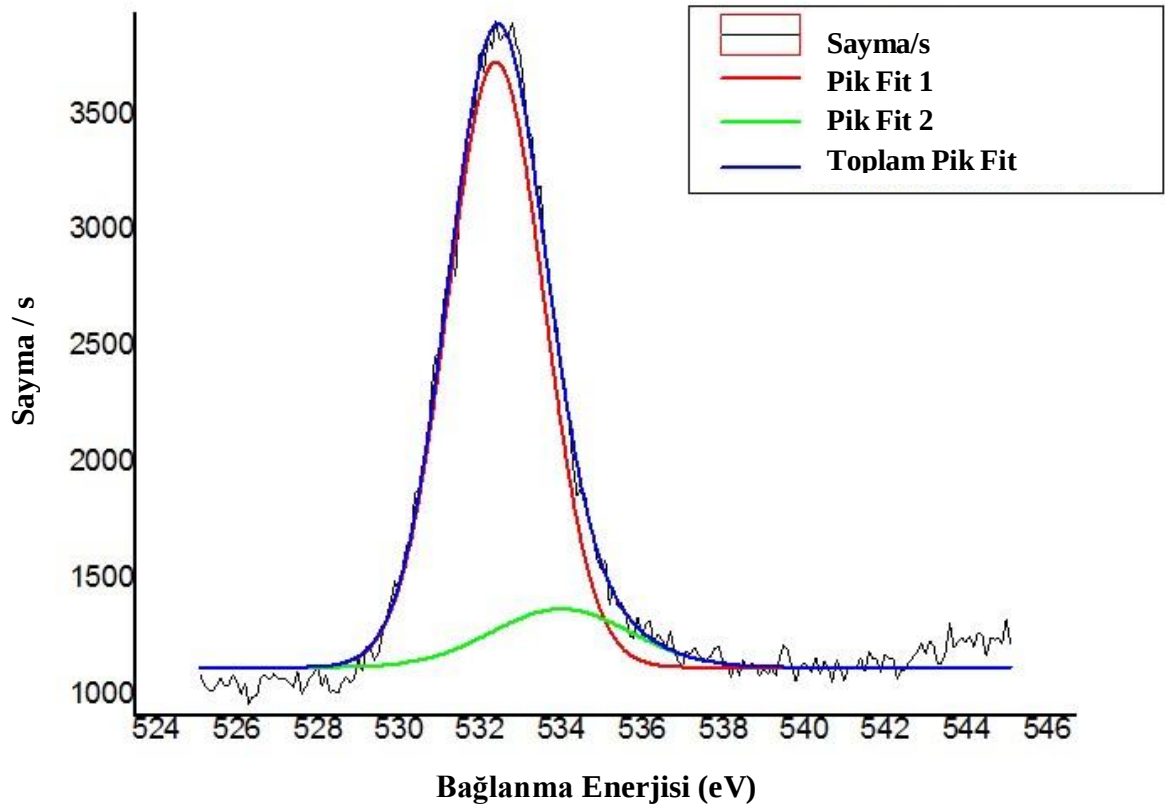


Şekil 4.7. GF-CTP-GNR için geniş aralık XPS spektrumu

GF-CTP-GNR’ye ait XPS spektrumdan elde edilen sonuçlar malzemenin yapısında O, N, C, Si ve Al elementlerinin olduğunu göstermiştir. Malzemenin %75,55’i C ve %14,96’sı O elementlerinden oluşmaktadır. GF-CTP-GNR malzemesinde, GF-CTP ve GF-CTP-MWCNT’den farklı olarak F elementine rastlanmamıştır.

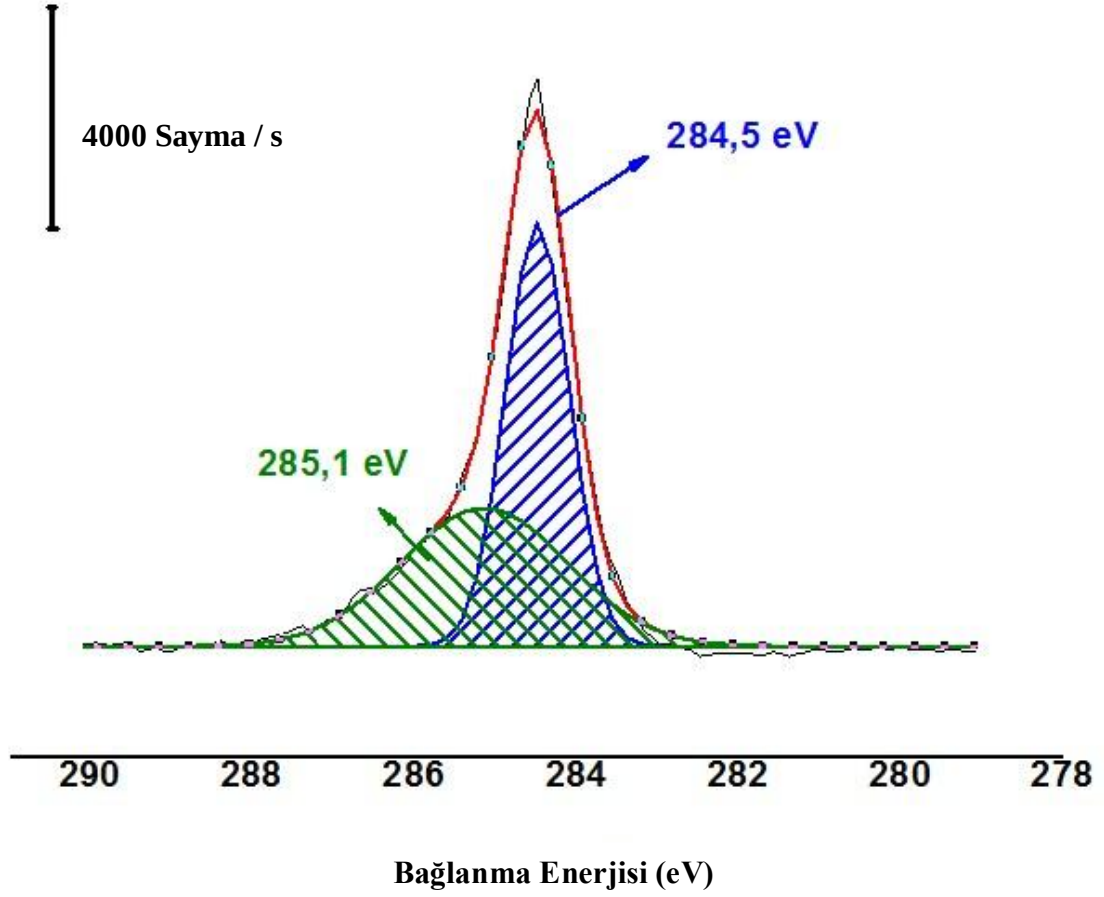
Çizelge 4.3. GF-CTP-GNR için geniş aralık XPS spektrumundan elde edilen elementel bileşen verileri

Elementin Adı	Başlangıç BE (eV)	Pik BE (eV)	Bitiş BE (eV)	Yükseklik CPS	FWHM (eV)	Atomik %
Al2p	85,00	75,12	68,14	3022,08	3,14	3,42
Si2p	110,00	103,36	95,00	5499,10	3,29	4,00
C1s	298,00	285,00	279,00	112612,75	2,85	75,55
N1s	410,00	401,08	392,00	2841,26	2,67	2,08
O1s	540,73	532,71	525,33	47842,89	3,73	14,96



Şekil 4.8. GF-CTP-GNR için yüksek çözünürlüklü O1s dar bölge XPS spektrumu

GF-CTP-GNR elektrot malzemesinin yüksek çözünürlüklü O1s dar bölge spektrumu Şekil 4.8’de verilmiştir. XPS spektrumunun fit edilmesi sonucu 532,40 eV ve 534,50 eV’da O-C=O ve C-O grupları tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. GF-CTP-GNR için yüksek çözünürlüklü C1s dar bölge XPS spektrumu

Şekil 4.9’da verilen GF-CTP-GNR’ye ait yüksek çözünürlüklü C1s XPS spektrumunda 284,5 eV değerinde alifatik (C-C), 285,1 eV değerinde hidroksil karbon (C-O) ve karbonil karbon (C=O) gruplarının varlığı tespit edilmiştir. Bu durum karbonize üründe oksitlenmiş türlerin az miktarda da olsa bulunabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.4. GF-CTP, GF-CTP-GNR ve GF-CTP-MWCNT malzemelerinin elementel yüzdelerinin karşılaştırılması

	C1s (%)	O1s (%)	F1s (%)	N1s (%)	Al2p(%)	Si2p (%)
CTP	75,33	15,74	1,1	0,63	3,18	4,03
CTP-MWCNT	74,39	16,39	0,64	0,27	4,00	4,31
CTP-GNR	75,55	14,96	-	2,08	3,42	4,00

Elektrot yapımında kullanılan malzemelerin yüzey yapıları incelendiğinde ağırlıklı olarak C ve O elementlerine rastlanmıştır. Geniş aralık XPS spektrumundan elde edilen elementel bileşen verileri GF-CTP ve GF-CTP-GNR için karşılaştırıldığında örnekte bulunan C elementinin yüzdesi artarken O yüzdesinde azalma gözlenmiştir. GF-CTP ile GF-CTP-MWCNT örneklerinden elde edilen XPS sonuçları karşılaştırıldığında C elementinin yüzdesinde azalma meydana gelirken O yüzdesinde artış görülmektedir. Bunun nedeni oksidasyon sonucu MWCNT yapısına oksijen gruplarının dahil olması olabilir [88]. C ve O kontaminasyonu CTP malzemesinde sıklıkla karşılaşılan bir durumdur [89][90].

MWCNT yapısının açılmasıyla elde edilen GNR'nin hazırlanması sırasında güçlü yükseltgenler kullanıldığı için yapıda oksitlenmiş karbon türleri yer almaktadır. Kosynkin ve arkadaşları 2009 yılında yapmış oldukları çalışmada GNR'nin XPS spektrumunda 288,0 eV'da COOH, 286,0 eV'da C=O ve C-O, 284,9 eV da ise C-C grup yapılarına rastlamıştır [56]. Yazdi ve arkadaşları MWCNT yapısının elektrokimyasal uzunlamasına açılmasıyla grafen nanoşerit elde etmişlerdir. Yapmış oldukları karakterizasyon sonucunda oksijen gruplarının C1s piklerine görünür bir katkısı olmadığını belirtmişlerdir [88].

Zhang ve arkadaşları 2014 yılında CTP-GNR yapısında C=O gruplarının olduğunu tespit etmişlerdir. Bu durum, termal işleme maruz kalan örneklerde inert ortamda işlem yapılsa bile zaman zaman oksitlenmenin mümkün olabileceğini göstermektedir [91]. Fu ve arkadaşları ise CTP ve CTP-GNR ürünlerinin XPS sonuçlarını karşılaştırdığında GNR katkılı üründe daha fazla miktarda C=O fonksiyonel grubunun ortaya çıktığını gözlemlemiştir [92].

Wepasnick, ve arkadaşları 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada, kimyasal oksitleyiciler HNO₃, KMnO₄, H₂SO₄/HNO₃, (NH₄)₂S₂O₈, H₂O₂ ve O₃ kullanımının MWCNT üzerindeki etkisini incelemişlerdir. XPS analizi sonucu MWCNT'ün yapısında karboksilik asit (COOH), hidroksil grubu (C-OH) ve karbonil grubu (C=O) gözlemlemiştir [93]. Başka bir çalışmada Li ve arkadaşları CNT'lerin XPS spektrumunda C-C, C=O ve O-C=O gruplarının olduğunu tespit etmişlerdir [47].

Dong GNR'a ait XPS spektrumunda C=C, C-C, C-O, karbonil ve karboksil yapılar gözlemlemiştir. İndirgenmeye uğrayan GNR'nin XPS spektrumunda C-O pikinin genliğinde azalma meydana gelmiştir. Bu durum malzemede oksijen içeren grupların azaldığını gösterir [94].

Vo, ve arkadaşları GNR'ye ait C1s taramasında sp^2 karbon atomlarına karşılık gelen 284,5 eV'da sadece tek bir pik gözlemlemiştir. Farklı fonksiyonel gruplara karşılık gelen başka pik gözlenmemesinin GNR'lerin kimyasal olarak saf olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [95].

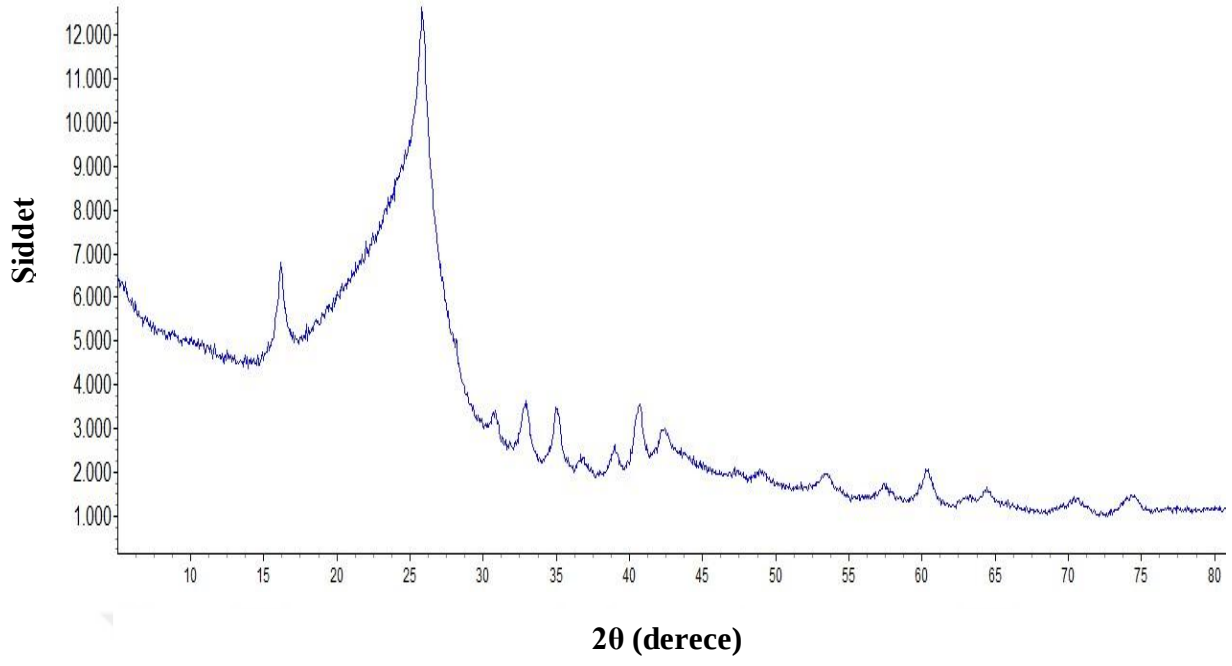
Yeh ve arkadaşları MWCNT-GONR örnekleri için C=C, C-C, C-O ve C=O gruplarının varlığını gösteren XPS C1s spektrumu elde etmişlerdir. MWCNT ve GONR'nin yapısında oksijen içeren çeşitli fonksiyonel grupların ortaya çıkmasının malzemenin heterojen yapısından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR örneklerinin karakterizasyonu sonucu elde edilen XPS spektrumları yukarıda verilen çalışmalar ile karbon malzemelerin yapısında C-C, C-O, C=O ve C=C gruplarının tespit edilmesi açısından uyum göstermektedir. Ancak bu çalışma da farklı olarak GF-GNR yapısında O-C=O grubunun olduğu görülmüştür.

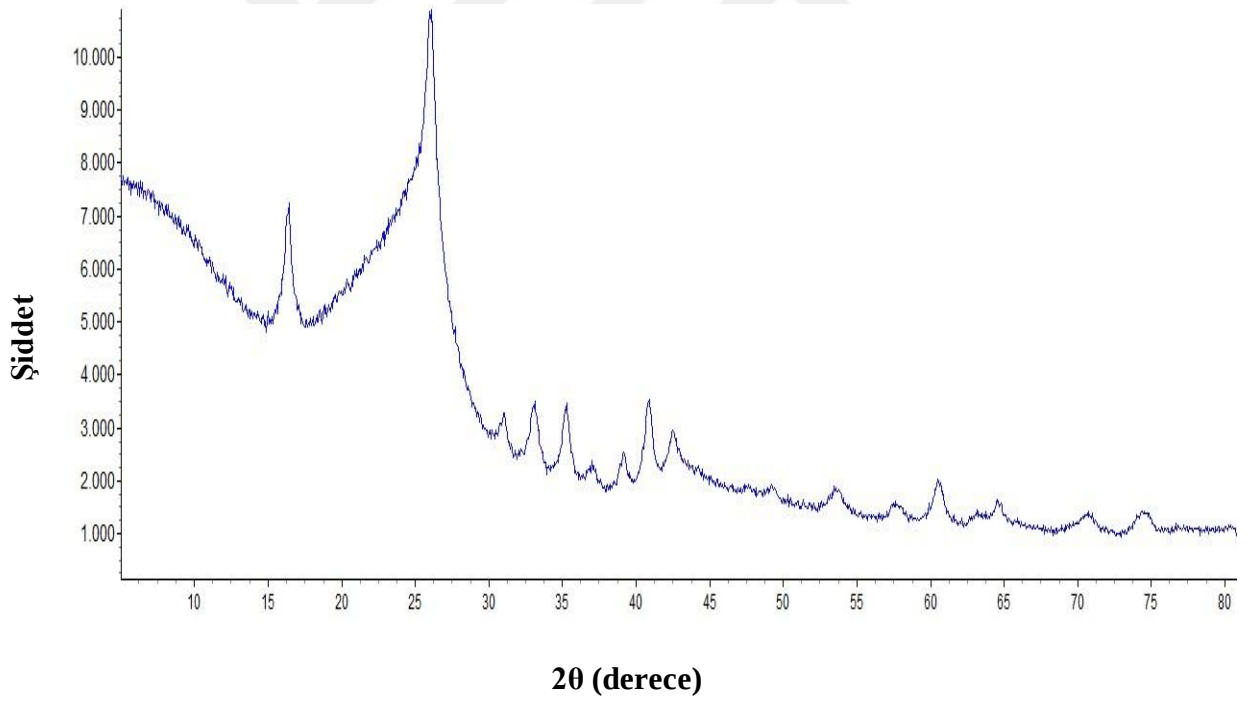
4.1.2. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) Verileri

Kristalografik bir yöntem olan X-ışını kırınımı yönteminde (XRD), X-ışınlarının örnek ile etkileşmesi sonucu meydana gelen kırınım incelenmektedir. XRD deseninde 2θ açısına karşılık kırınım şiddeti kaydedilir. 2θ 'da bulunan farklı kırınım pikleri kristalin malzeme için daima karakteristik bir kırınım deseni oluşturur. Bunun nedeni, kırınım desenindeki çizgi konumlarının birim hücre parametrelerine, çizgi şiddetlerinin de madde içindeki atomların cinsine ve kristaldeki atomik düzenlenmelere bağlı olmasıdır.

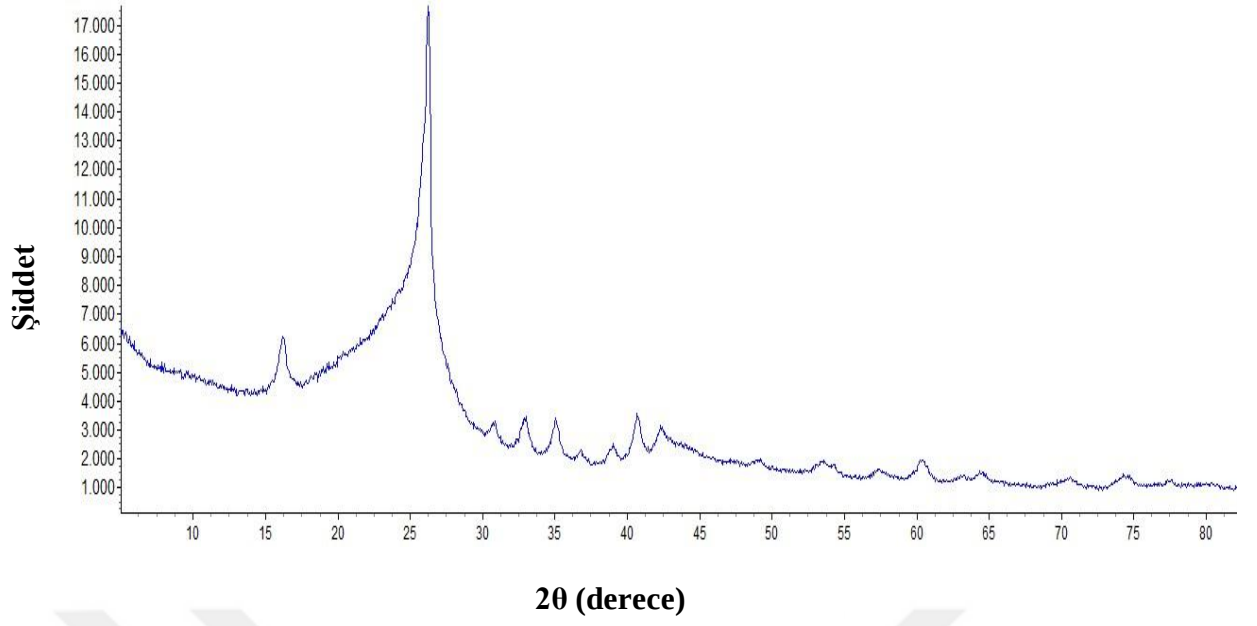
Elektrot malzemesi olarak kullanılan GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR malzemelerinin X-ışını kırınım analizi yapılmıştır. XRD ölçümleri UNAM'da gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerin analizi Topas Academic programı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler sonucu örneklerin XRD desenleri incelenerek kristal yönelimleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Malzemelerin XRD desenleri sırasıyla Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12' de verilmiştir. GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR örneklerinin XRD desenlerinin karşılaştırması Şekil 4.13'de gösterilmektedir.



Şekil 4.10. GF-CTP için XRD deseni

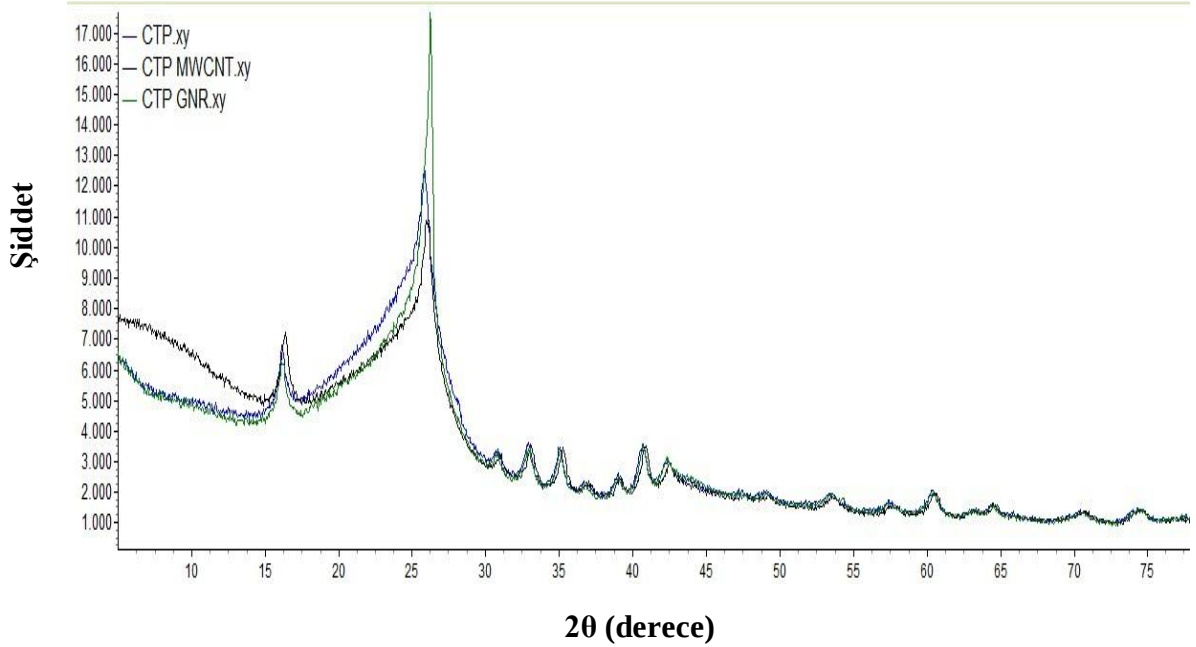


Şekil 4.11. GF-CTP-MWCNT için XRD deseni



Şekil 4.12. GF-CTP-GNR için XRD deseni

Şekil 4.10’da GF-CTP’nin XRD deseninde 25,815°’de, Şekil 4.11’de verilen GF-CTP-MWCNT’e ait XRD deseninde 26,120° ve Şekil 4.12’de GF-CTP-GNR’ye ait XRD deseninde ise, 26,228° de şiddetli kırınım piki tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR malzemelerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.13’de GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR örneklerine ait XRD desenleri karşılaştırıldığında, GF-CTP’nin XRD deseninde $25,815^{\circ}$ ’de gözlenen kırınım piki malzemenin yapısında bulunan CTP’den kaynaklanmaktadır [96]. GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR için sırasıyla $26,120^{\circ}$ ve $26,228^{\circ}$ ’de ki kırınım pikleri $25,815^{\circ}$ ’de ki pik konumundan kayma olduğunu göstermektedir. Pik konumlarındaki kaymanın nedeni GF-CTP içerisine MWCNT ve GNR dop edilmesidir. MWCNT’lerin sahip olduğu burulma özelliği ve grafen tabakalarının istiflenmesi pik konumlarında kaymaya neden olmuştur.

Tessonnier ve arkadaşları 2009 yılında yapmış oldukları çalışmada da CNT’lerin XRD analizi sonucunda pik konumlarında kayma gözlemişlerdir. XRD deseninin yorumlanması, karbon nanotüpler için doğrudan yapılamaz. Karbon nanotüplerin boyutları, gerilmeyi indükleyen güçlü eğrilikleri ve grafen tabakalarının düzensiz istiflenmesi pik konumlarında kaymalara, pik genişlemelerine ve hatta bazı kırınım piklerinin bastırılmasına bile yol açabilir. Bu nedenle piklerin FWHM’nin ölçülmesinin yanı sıra Scherrer denkleminin kullanılmasının da fiziksel bir anlamı yoktur [97]. Kırınım piklerinin pozisyonu grafitin XRD deseni kullanılarak açıklanabilir. Ancak daha derin yorumlar yapmak yanıltıcı olabilir, grafit ile aynı şekilde istiflenmiş grafen tabakalarına sahip turbostratik karbonun, altıgen grafit ile karşılaştırıldığında XRD desenlerinin önemli ölçüde farklılık göstermektedir.

Li ve arkadaşları da yapmış oldukları çalışmada GNR ve MWCNT’e ait XRD desenlerinde $2\theta=25,4^{\circ}$ (002) ve $42,8^{\circ}$ ’de (100) kristal düzlemine karşılık gelen iki kırınım pik konumunda kayma gözlemişlerdir. $42,8^{\circ}$ ’de bulunan pik GNR’nin turbostratik bir bozukluk sergilediğini göstermektedir. Bragg şartına göre GNR’lerin d mesafesi 0,354 nm, MWCNT’lerin d mesafesi ise 0,346 nm olarak bulunmuştur. GNR’nin d mesafesinin MWCNT’lerden büyük çıkması oksijen içeren fonksiyonel grupların veya diğer yapısal kusurlarının varlığının kanıtıdır [47].

Kosynkin ve arkadaşları GNR’ye ait XRD deseninde $16,27^{\circ}$ ve $42,80^{\circ}$ ’de iki temel pik gözlemişlerdir. GNR’nin ısıtılma maruz kalması sonucu $16,27^{\circ}$ ’deki pikin şiddetinin azaldığını, $10,1^{\circ}$ ’deki pikin kaybolduğunu ve $26,2^{\circ}$ ’de yeni bir pik ortaya çıktığını belirtmişlerdir. Isıl işlem sonucu oksitli kısımların azalması bu durumun temel sebebidir [56].

Li ve arkadaşları yapmış oldukları çalışma sırasında CTP-GNR'ye ait XRD sonuçlarında, GNR'nin ısı işleme maruz kalması sonucu pik şiddetinde değişiklik gözlemlemişlerdir. Grafen yapılarında ısı işleme maruz kalması sonucu termal indirgenmenin meydana geldiğini ifade etmişlerdir [80].

Yapılan XRD analizi sonucu GF-CTP-GNR'ye ait $26,228^\circ$ 'de gözlemlemiş olduğumuz pik Kosynkin tarafından yapılan çalışmada GNR'nin ısı işlem görmesi sonucu ortaya çıkan $26,2^\circ$ 'de ki pik ile paralellik göstermektedir.

4.1.3. Raman Spektroskopisi Verileri

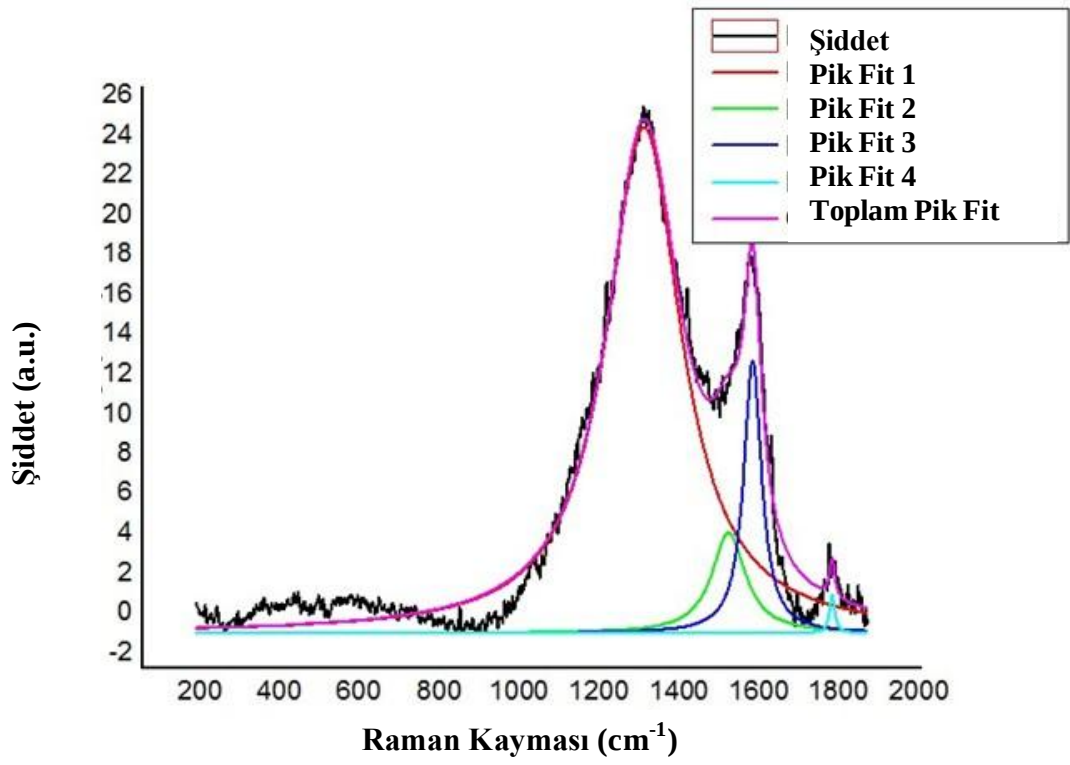
Raman spektroskopisi nanofiberler ve nanotüpler gibi karbon numunelerin karakterizasyonunda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Raman spektroskopisinde üç ana karakteristik bant gözlemlenir. Bu bantlar D bandı, G bandı ve 2D bandıdır. D bandı yapıdaki bozunmadan kaynaklanır. G bandı ise karbon malzemelerindeki C-C bağının gerilmesinden kaynaklanır. Raman spektroskopisinde G bandı yüksek derecede düzenli sp^2 bağlı karbon materyallerinin varlığını gösterirken, D bandı yapıdaki düzensizliği ifade eder.

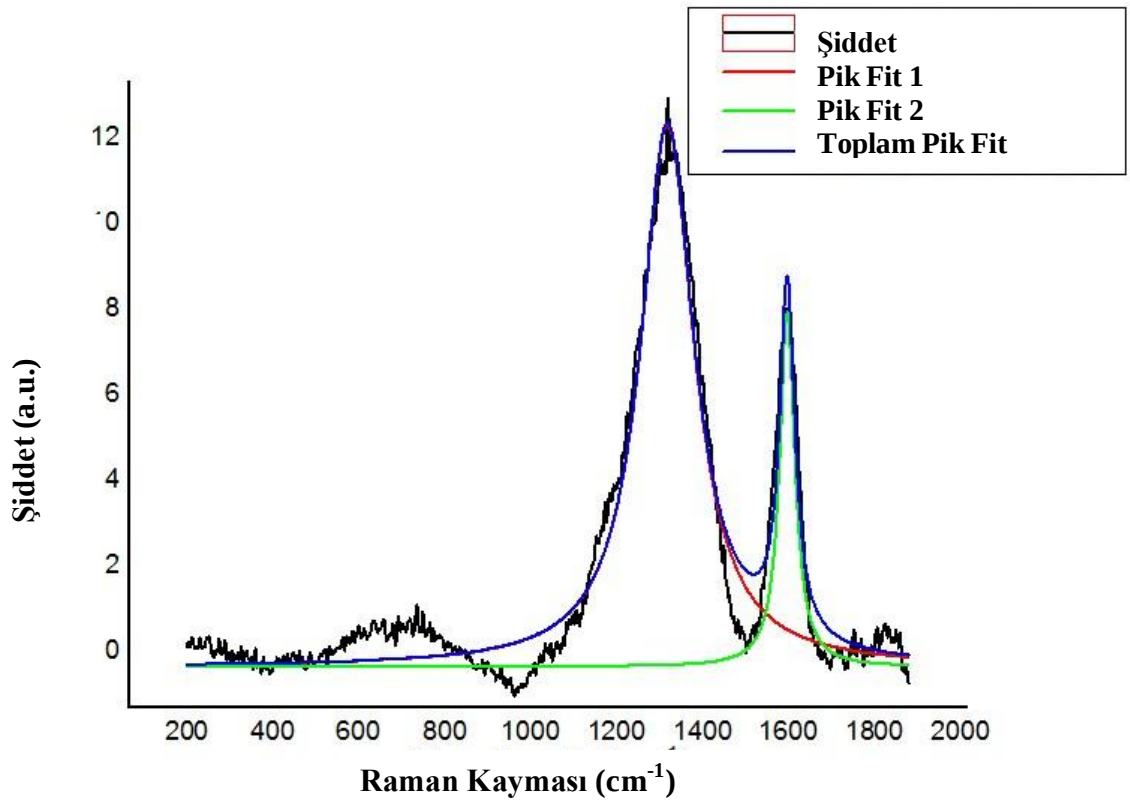
Kusursuz grafit tabakaları altıgen karbon atomlarından oluşmaktadır. Yapıda beşgen veya yedigen karbon atomlarının veya diğer kusurların varlığı spektrumda D pikinin ortaya çıkmasına neden olur. Bu nedenle D bandını oluşturan pik kusursuz yapılarda görülmez. Raman spektrumunda D bandı ve G bandı dışında görülen diğer şiddetli pik 2D bandını temsil etmektedir.

Pik şiddetlerinden I_D/I_G oranı hesaplanarak malzemenin yapısındaki düzensizlikler hakkında bilgi elde edilebilir. Karbon allotroplarında Raman spektroskopisinde sırasıyla 1350, 1580 ve 2700 cm^{-1} civarlarında D, G ve 2D pikleri gözlenmektedir [98].

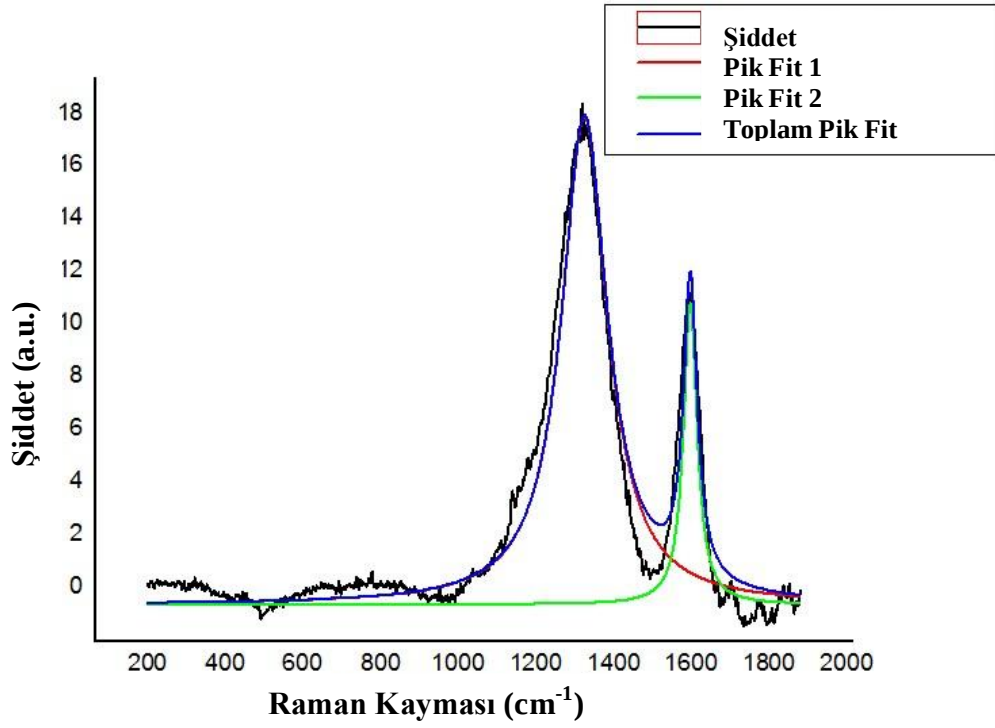
Elektrot malzemelerinin yapılarındaki düzensizliği incelemek amacıyla Raman spektroskopisi ile karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyon sonucu raman kaymasına (cm^{-1}) karşılık şiddet grafiği çizilmiş ve grafikler Origin programı yardımıyla fit edilmiştir. GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR için fit grafikleri sırasıyla Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.14. GF-CTP'nin Raman Spektrumu



Şekil 4.15. GF-CTP-MWCNT'nin Raman Spektrumu



Şekil 4.16. GF-CTP-GNR için Raman Spektroskopisi

Karakterizasyon sonucu GF-CTP için 1322 cm^{-1} de D bandı ve 1589 cm^{-1} de G bandı olduğu görülmektedir. Bu durumda I_D/I_G oranı 1,43 çıkmaktadır. GF-CTP-GNR örneğinin raman spektrumunda 1320 cm^{-1} de D bandı ve 1598 cm^{-1} de G bandı olduğu görülmektedir ve I_D/I_G oranı 1,68'dir. Bir diğer örnek olan GF-CTP-MWCNT için 1321 cm^{-1} de D bandı ve 1598 cm^{-1} de G bandı olduğu görülmektedir ve I_D/I_G oranı 1,63'dür. Raman spektrumlarında D bandının varlığı malzemenin yapısında altıgen karbon atomları dışında diğer yapılarında olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda I_D/I_G oranı yüksek çıkan GF-CTP-GNR diğer malzemelere göre daha kusurlu bir yapıya sahiptir. GF-CTP'nin I_D/I_G oranının diğer malzemelere göre daha düşük çıkması daha düzenli bir yapıda olduğunu göstermektedir.

Dong ve arkadaşları MWCNT ve MWCNT'ün H_2SO_4 ve KMnO_4 ile muamele edilmesi sonucu elde edilen grafen nanoşerit için Raman spektrumunu incelemişler ve GNR'nin I_D/I_G oranının MWCNT'den daha yüksek çıktığını gözlemlemişlerdir [94].

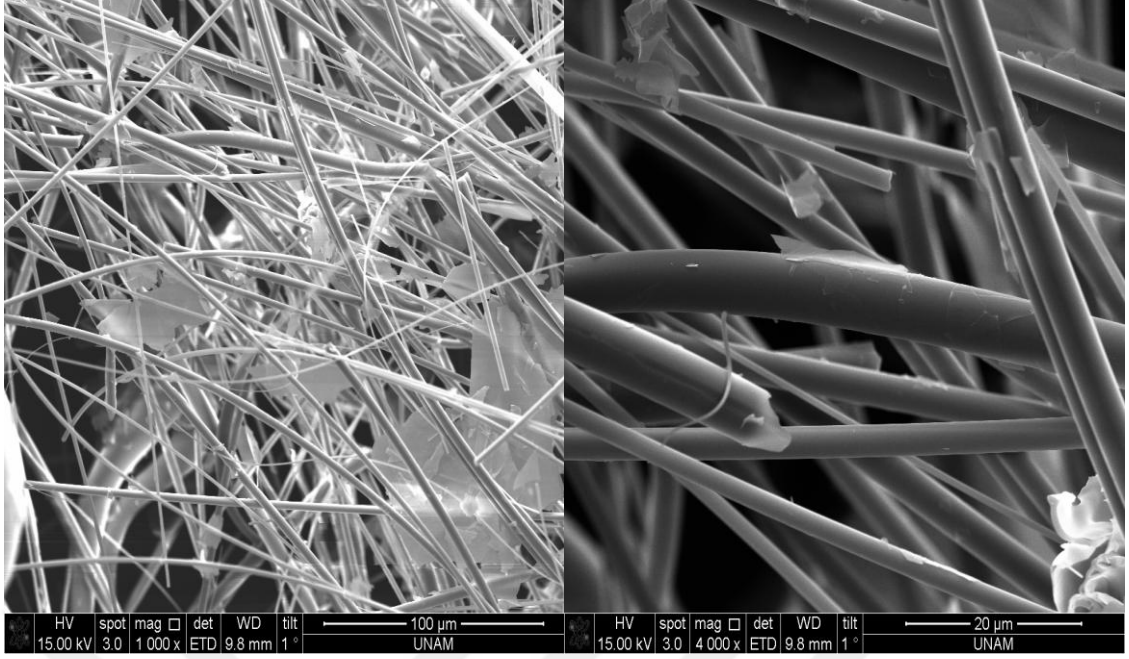
Li ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada Raman analizi sonucu 1580 cm^{-1} 'de G piki gözlemlenmiştir. sp^2 bağlı karbon atomlarının varlığını gösteren bu karakteristik pik MWCNT ve GNR'lerin yapılarının simetrisini ve kristalliğini yansıtır [47].

Tessonnier ve arkadaşları GNR için Raman spektrumunda 1352 cm^{-1} 'de D piki gözlenmiştir. Bu pik karbon nanotüplerin altı elemanlı halkasındaki düzensizlikleri ifade eder. Oksidasyon sonucu D ve G bantlarının şiddetlerinin oranının $1,56$ 'dan $1,05$ 'e düştüğünü gözlemlenmiştir. Daha düşük bir I_D/I_G oranı malzemede daha az kusur olduğunu gösterir. Bu durum MWCNT'den GNR eldesinde açılımın kusur yönünde olduğunu gösterir [97].

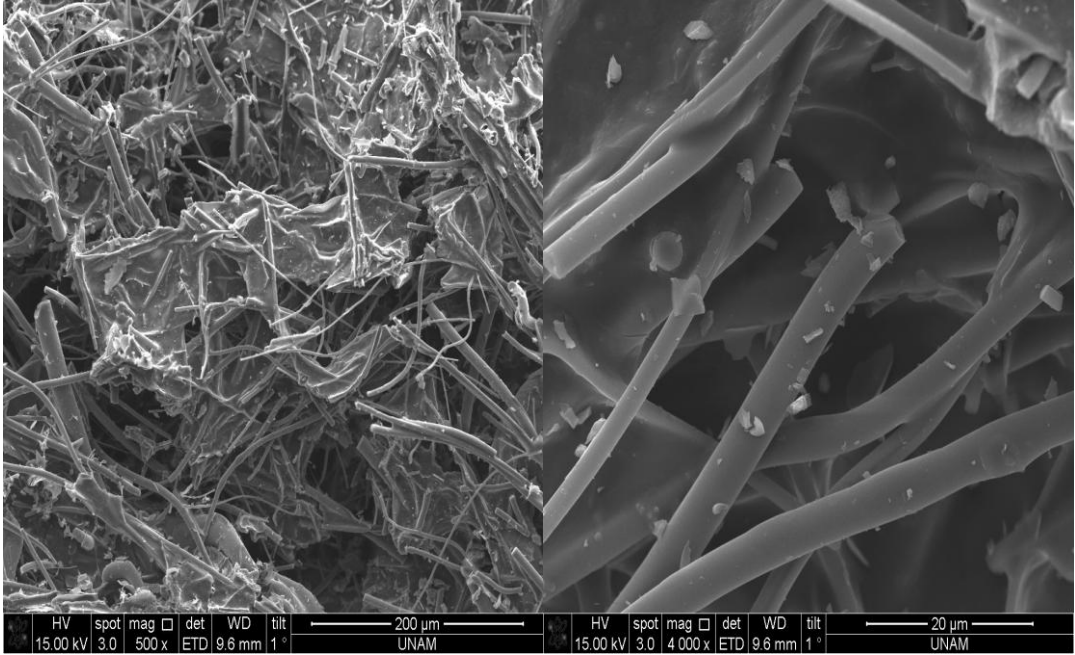
Yazdi ve arkadaşları MWCNT'ün elektrokimyasal açılımıyla elde edilen grafen nanoşerite ait Raman spektrumunda D, G ve 2D olmak üzere üç ana karakteristik bant gözlemlenmiştir. GNR'ye ait I_D/I_G oranının MWCNT'den daha yüksek çıktığını gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi elektrokimyasal oksidasyon sonucu nanotüp yapısına oksijen gruplarının katılmasıdır [88]. Bu çalışma GNR'nin MWCNT'e göre I_D/I_G oranı daha yüksek çıkması açısından Dong, Li ve Yazdi tarafından yapılan çalışmalar ile uyumludur.

4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Verileri

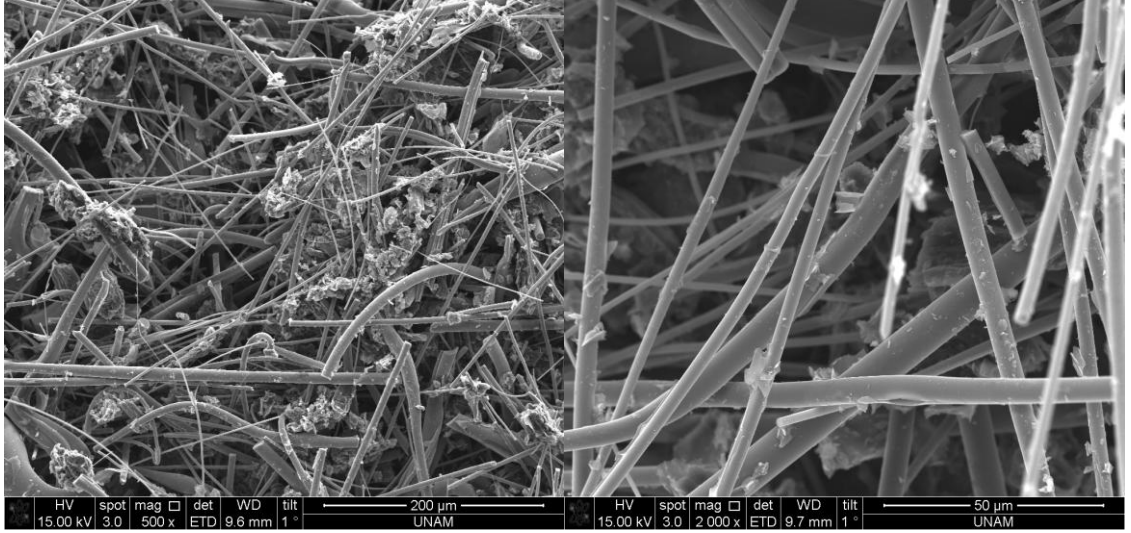
Elektrot malzemesinin yapısı ve yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Örnekler toz halindeki katıdan alınmıştır. Öncelikle SEM görüntüsü alınacak malzemelerin üst kısımları 10 nm kalınlığında altın paladyum ile kaplanmıştır. Şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20'de malzemelerin kaplama işlemi sonrasında elde edilen yüzey morfolojileri görülmektedir. SEM görüntüleri araştırılan karbon örnekler arasındaki farklılıkları göstermektedir.



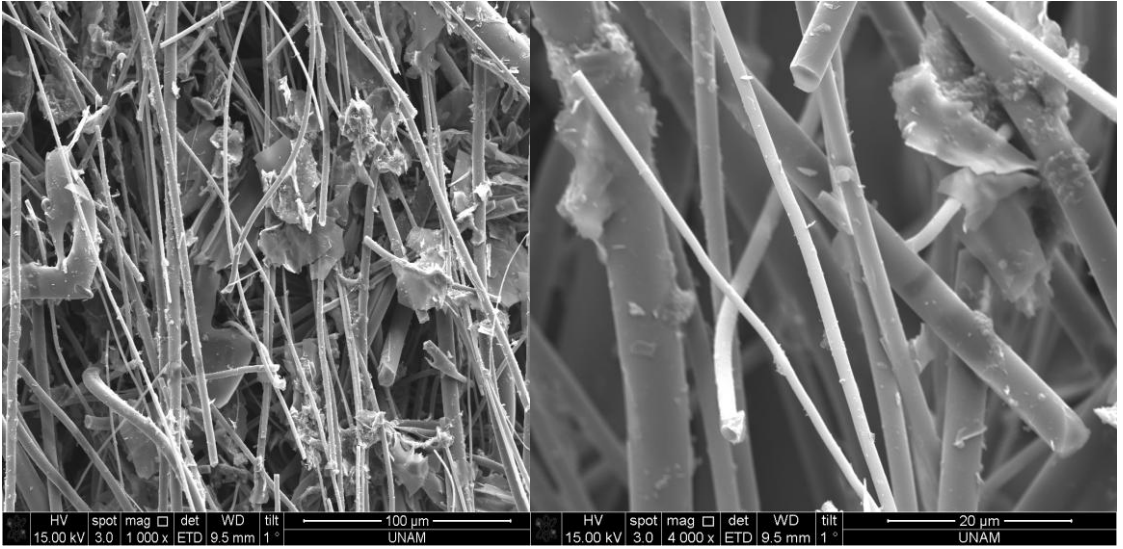
Şekil 4.17. GF'in çeşitli büyütmelerde SEM görüntüleri



Şekil 4.18. GF-CTP'nin çeşitli büyütmelerde SEM görüntüleri



Şekil 4.19. GF-CTP-MWCNT'nin çeşitli büyütmelerde SEM görüntüleri



Şekil 4.20. GF-CTP-GNR'nin çeşitli büyütmelerde SEM görüntüleri

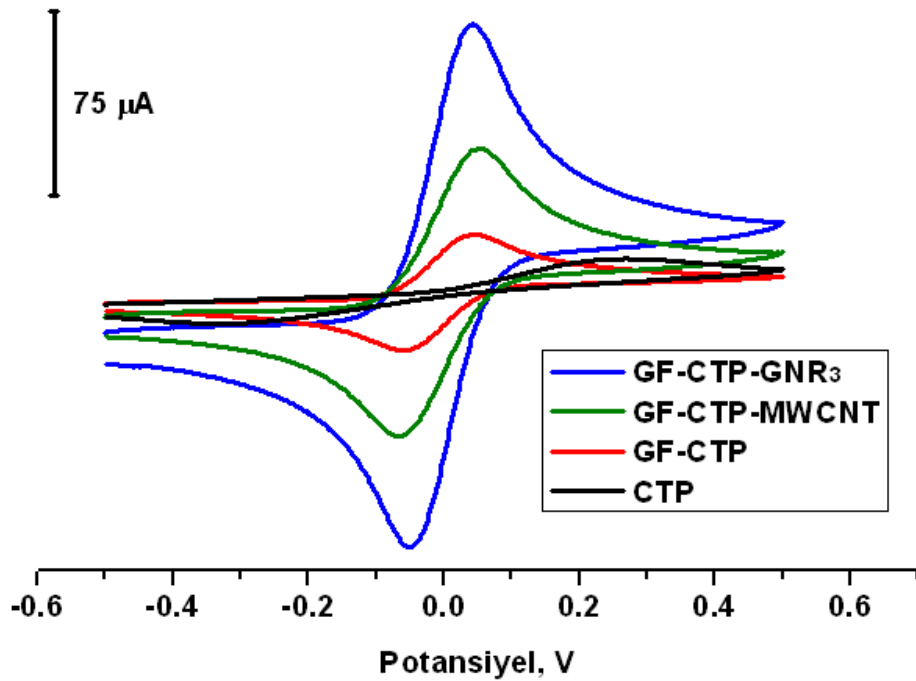
Şekil 4.17'de yalın halde GF mikrofiberlerin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.18'deki SEM görüntüleri incelendiğinde CTP'nin GF mikrofiber yapıları birbirine bağladığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de ise kömür katranı içine MWCNT ve GNR katkılanmış GF numunelerinin SEM görüntüleri görülmektedir. MWCNT katkılı olan karbonize malzemede bir topaklanma meydana gelmişken GNR katkılı yapıda ise fiberleri birbirine bağlayan katran içinde pul pul şerit yapıları meydana gelmiştir.

GF-CTP numunesinin üzerine GNR ve MWCNT eklendiğinde yapıların yüzeylerinin homojen olmadığı ortaya çıkmıştır. GNR'nin yüzeyinin homojen olmaması Raman sonuçları ile uyum göstermektedir. MWCNT'den GNR elde edilmesinde kullanılan H_2SO_4 yapıların soyulmasına neden olmuştur [99].

4.1.5. Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Hazırlanan elektrotların elektriksel özellikleri ve spesifik yüzey özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleriyle karakterize edilmiştir.

Dönüşümlü voltametri (CV) karakterizasyonunda, hazırlanan elektrotların (CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3) yüzeyinde 0,1M KCl içerisinde 2mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ redoks probun davranışı incelenmiştir. Dönüşümlü voltamogram Şekil 4.21'de verilmiştir. GF-CTP-GNR3 elektrotunun tercih edilme sebebi uygulama kısmında triklosana en iyi cevap veren elektrot olmasından dolayıdır.



Şekil 4.21. 0,1M KCl içerisinde 2mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ redoks probun CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrotlar üzerindeki dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı 200 mV/s)

Çizelge 4.5. 0,1 M KCl içerisinde 2 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ redoks probun CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrotlar üzerindeki dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımı değerleri

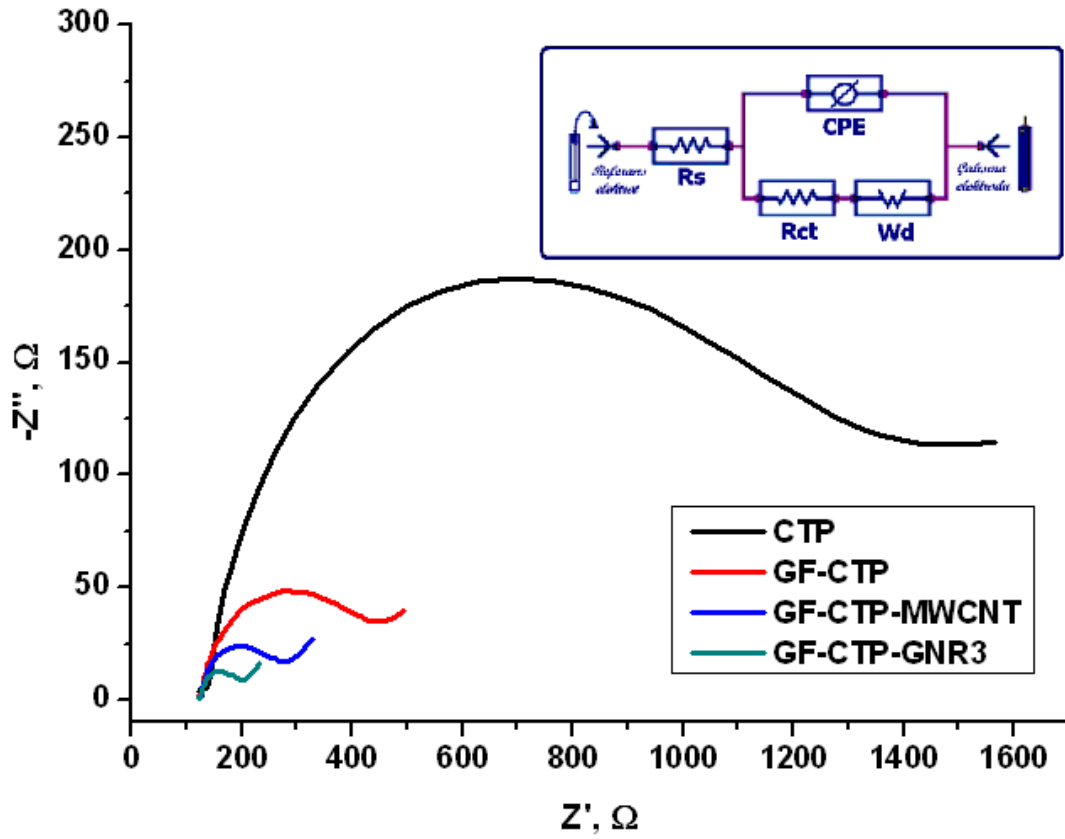
Elektrot adı	I_{pa} (μA)	E_{pa} (mV)
CTP	$6,481 \pm 0,235$	250,1
GF-CTP	$20,312 \pm 2,824$	43,8
GF-CTP-MWCNT	$45,562 \pm 4,319$	50,2
GF-CTP-GNR3	$93,275 \pm 2,761$	41,6

Şekil 4.21’de 2 mM potasyum ferrisiyanür/potasyum ferrosiyanür [$K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$] redoks probunun CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrotlar üzerindeki anodik pik akımları $6,481 \pm 235$, $20,312 \pm 2,824$, $45,562 \pm 4,319$ ve $93,275 \pm 2,761$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre redoks probun yükseltgenme pik akımının en fazla katalizleyen elektrot GF-CTP-GNR3 elektrotu olmuştur. GNR’nin pik akımı değerinin diğer elektrotlardan yüksek çıkması ara yüzeyde elektriksel yük birikiminin daha fazla olduğu anlamına gelir. Pik akımının fazla olması, malzemenin daha büyük yüzey alanına sahip olmasından ve grafen nanoşeritlerin elektriksel iletkenliğinin yüksek olmasına bağlı elektrokatalitik etkiden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bu elektrot, triklosanın elektron aktarımını hızlandırmaktadır.

Aynı zamanda daha yüksek pik akımı daha yüksek elektrokatalitik performansa karşılık gelmektedir. Bu durum GONR’nin yüzeyindeki yüksek kusur konsantrasyonlarına bağlıdır [99]. Raman karakterizasyonu sonucunda I_D / I_G oranı en fazla çıkan GF-CTP-GNR’nin diğer örneklerle göre yüksek kusura sahip olduğu tespit edilmiştir. GF-CTP-GNR’nin pik akımının fazla çıkması Raman sonuçlarını da doğrulamaktadır.

Yeh ve arkadaşları üç elektrotlu bir elektrokimyasal sistem kullanarak redoks reaksiyonu için MWCNT ve MWCNT’nin açılmasıyla elde edilen GONR’nin reaksiyon kinetiğini ve elektroanalitik yeteneklerini araştırmak için CV ölçümleri yapmışlardır. Farklı karbon malzemeler içeren elektrotlar arasında MWCNT’nin açılmasıyla elde edilen GONR elektrotun diğer elektrotlardan daha yüksek pik akımı şiddeti verdiği görülmüştür [99].

Aynı redoks prob ile EIS ölçümleri yapılarak elektrotların performansları değerlendirilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri fit edilerek eşdeğer elektriksel devre modelleri yapılarak elektrotlar karakterize edilmiştir (DC potansiyeli 11,3 mV). Çizelge 4.6’da Nyquist eğrileri verilmiştir. Nyquist eğrilerinden elde edilen yük aktarım dirençleri (R_{ct}) Şekil 4.22’de gösterilmektedir.



Şekil 4.22. CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrotlarda 0,1M KCl içerisinde 2mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ redoks probun Nyquist eğrileri ve eşdeğer elektriksel devre modeli

EIS ölçümleri sırasında çözeltide elektroaktif tür yoksa yük aktarım direnci çok küçük, elektroaktif tür varsa yük aktarım direnci büyüktür. Elektrotların EIS ölçümlerine ait Nyquist eğrileri fit edildiğinde CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrotları üzerinde yük aktarım dirençleri sırasıyla $1187,3 \pm 24,6$, $287,5 \pm 11,4$, $140,7 \pm 13,8$ ve $77,6 \pm 5,3$ olarak bulunmuştur. Yapılan ölçümler sonucunda redoks probun en düşük yük aktarım direnci GF-CTP-GNR3 elektrotunda bulunmuştur. Bu durum yük aktarımının GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde katalizlendiğini göstermektedir. Yük aktarım direnci en düşük olan elektrotun elektriksel iletkenliği daha yüksektir. Bu sonuç CV sonuçları ile uyumludur.

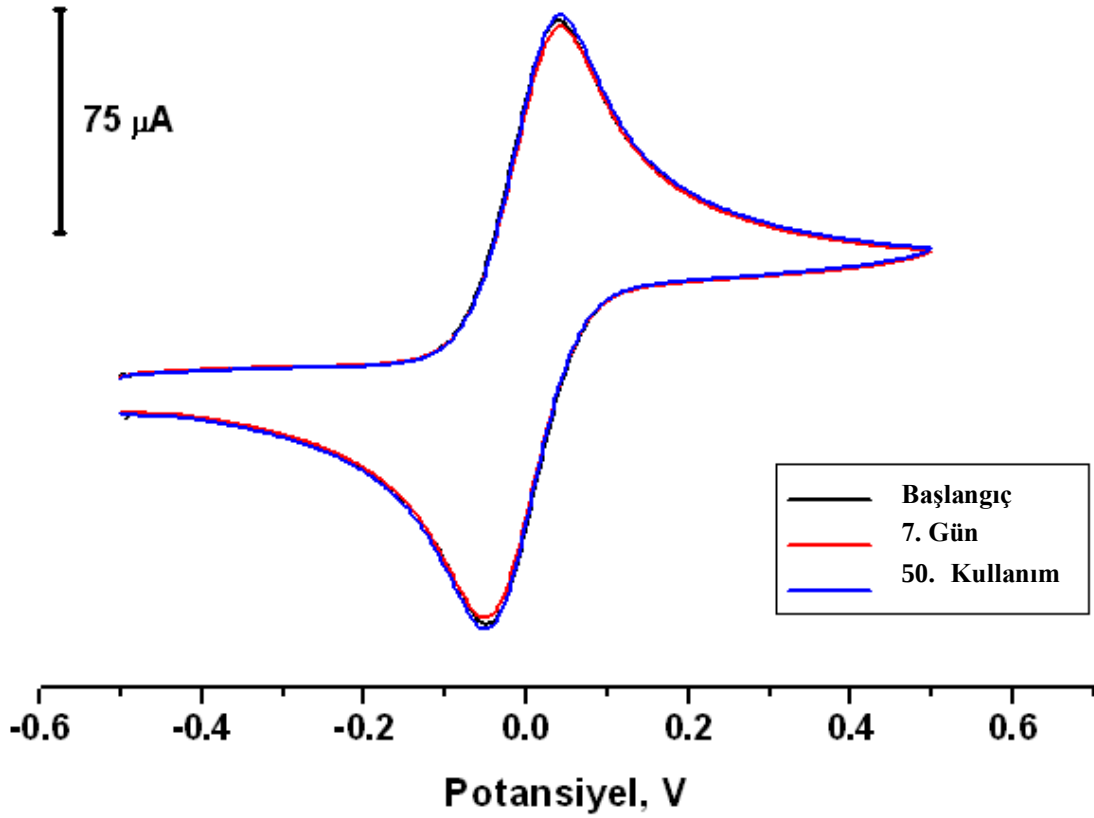
Yeh ve arkadaşları 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada MWCNT ve MWCNT'den üretilen GONR'nin yük aktarım dirençlerini EIS yöntemini kullanarak incelemişlerdir. EIS sonuçları MWCNT'den üretilen GONR'nin en iyi performansı gösterdiğini ortaya çıkarmıştır [99].

Yük transfer kinetiklerini ve difüzyon dirençlerini karşılaştırmak için EIS yöntemi kullanılmıştır. EIS sonuçları karşılaştırıldığında MWCNT'nin açılmasıyla elde edilen GONR'nin daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Bu durum malzemenin heterojen yapısına atfedilmektedir. Bu sonuç bizim çalışmamız ile paralellik göstermektedir [99].

Çizelge 4.6. CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrotlarda 0,1 M KCl içerisinde 2 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ redoks probun Nyquist eğrilerinden elde edilen yük aktarım dirençleri

Elektrot adı	Rct (Ω)
CTP	1187,3 $\pm$ 24,6
GF-CTP	287,5 $\pm$ 11,4
GF-CTP-MWCNT	140,7 $\pm$ 13,8
GF-CTP-GNR3	77,6 $\pm$ 5,3

CV ve EIS ölçümleri doğrultusunda en iyi performansı gösteren elektrot olan GF-CTP-GNR3'ün kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. GF-CTP-GNR3 elektrotun kararlılığı Ferri-Ferrosiyanür redoks probu ile iki şekilde incelenmiştir. Elektrotun 7 günlük açık havada oda koşullarında saklanabilirliği ve kullanım sayısı seçilerek aynı elektrotun redoks prob içindeki 50 defalık kullanım sonuçları CV ile takip edilerek kararlılık verileri elde edilmiştir (Şekil 4.23 ve Çizelge 4.7).



Şekil 4.23. 2 mM ferri/ferrosiyanür (0,1 M KCl içinde) redoks probunun GF-CTP-GNR3 elektrotun başlangıç anındaki, 7 günlük saklama sonundaki ve 50 defalık kullanımı için dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.23’de GF-CTP-GNR3 elektrotun kararlılığı yine aynı redoks prob ile test edilmiş olup elde edilen anodik pik akımları sonucunda 3 ay önce hazırlanmış örneklerin kararlılığının en az 7 gün sürdüğü ve en az 50 kullanım için uygun olduğu ve elektrotun çalışma performansını koruduğu anlaşılmıştır.

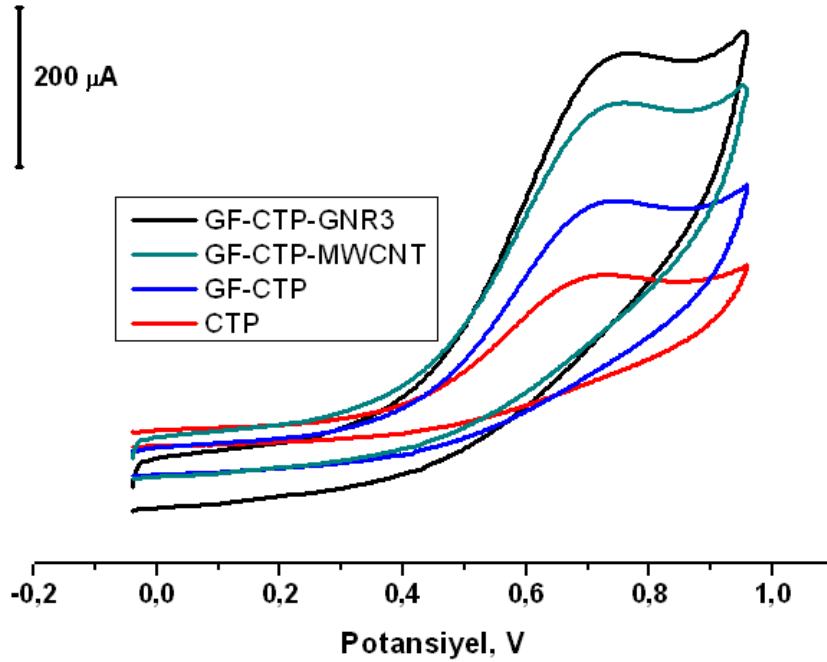
Çizelge 4.7. GF-CTP-GNR3 elektrotlarının kararlılıklarını belirlemek için 2 mM ferri/ferrosiyanür (0,1 M KCl içinde) redoks probunun dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen anodik pik akım değerleri

Kararlılık Türü	Ölçüm	I_{pa} (μA)	E_{pa} (mV)
-	Başlangıç	93,275±2,761	41,6
Saklama Süresi	7. gün	94,463±3,885	41,7
Kullanım Sayısı	50 defa	92,887±5,450	41,6

4.2. Triklosan için Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemi Geliştirilmesi

Diş macunu, krem, sabun gibi kişisel bakım ürünleri ve bazı ev eşyalarında kullanılan triklosanın toksik etkileri zaman zaman endişeye yol açmaktadır. Bu nedenle malzemelerin içerisinde triklosan varlığının tayin edilmesi önemlidir.

Bu çalışmada, triklosanın diferansiyel puls voltametriyle analizi için bir tayin yöntemi geliştirilmiştir. Yönteme geçmeden önce hazırlanan elektrotlardan ideal olanın belirlenmesi ve çalışma koşulları için dönüşümlü voltametri (CV) ile optimizasyon çalışması yapılmıştır. İlk olarak pH=7 PBS tampon çözeltisinde CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrot yüzeyinde 200 mV/s tarama hızında 5 μ M triklosanın (TCS) dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.24). Pik akımı değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. GF-CTP-GNR3 elektrotun tercih edilmesinin sebebi, GF-CTP-MWCNT elektrotta kullanılan karbon nanotüp miktarı ile eşit miktarda grafen nanoşerit kullanılmasıdır.



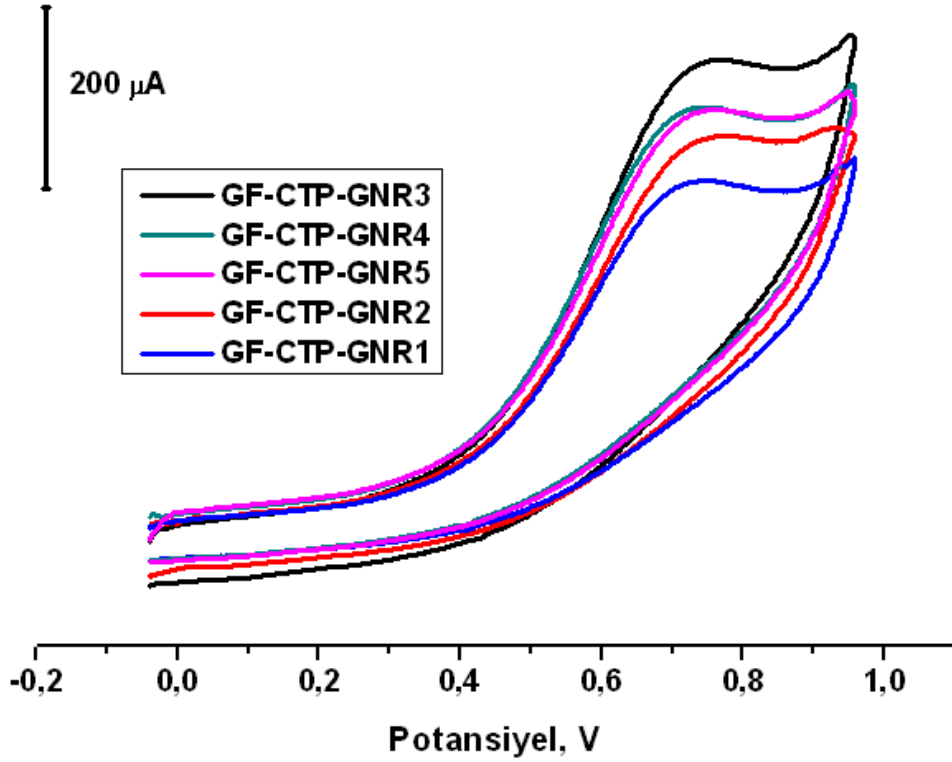
Şekil 4.24. 5 μ M triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrot yüzeyinde 200 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramları

Çizelge 4.8. 5 μ M triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrot yüzeyinde 200 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımları

Elektrot adı	I_{pa} (μ A)
CTP	70.7 $\pm$ 5.9
GF-CTP	90,5 $\pm$ 8,1
GF-CTP-MWCNT	140,3 $\pm$ 11,2
GF-CTP-GNR3	207,5 $\pm$ 4,8

Şekil 4.24’de ve Çizelge 4.8’den anlaşıldığı üzere, triklosanın hangi elektrot yüzeyinde en fazla elektrokatalitik etkiye maruz kaldığı belirlenmiştir. 5 μ M triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde CTP, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR3 elektrot yüzeyinde 200 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen anodik pik akımları sırasıyla 70.7 $\pm$ 5.9; 90,5 $\pm$ 8,1; 140,3 $\pm$ 11,2 ve 207,5 $\pm$ 4,8 olarak ölçülmüştür. GNR içeren karbon elektrot (GF-CTP-GNR3) yüzeyinde elektrokatalitik etkinin en fazla olduğu görülmüştür. Ferri-ferrosiyanür redoks prob üzerinde de GNR katkılı elektrotun elektrokatalitik etkisinin fazla olması bu sonuçla uyumludur.

Bir diğer optimizasyon parametresi ise kullanılacak GNR miktarı olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, kütlece farklı % değerlerinde GNR ile hazırlanan elektrot serisi kullanılmıştır. 5 μ M triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde sırasıyla %0,5, %0,75, %1,0, %1,25 ve %1,50 GNR dop edilerek hazırlanan GF-CTP-GNR1, GF-CTP-GNR2, GF-CTP-GNR3, GF-CTP-GNR4, GF-CTP-GNR5 elektrotlar üzerindeki CV voltamogramları Şekil 4.25’de, pik akımı değerleri Çizelge 4.9’da, ilgili grafik ise Şekil 4.26’da verilmiştir.

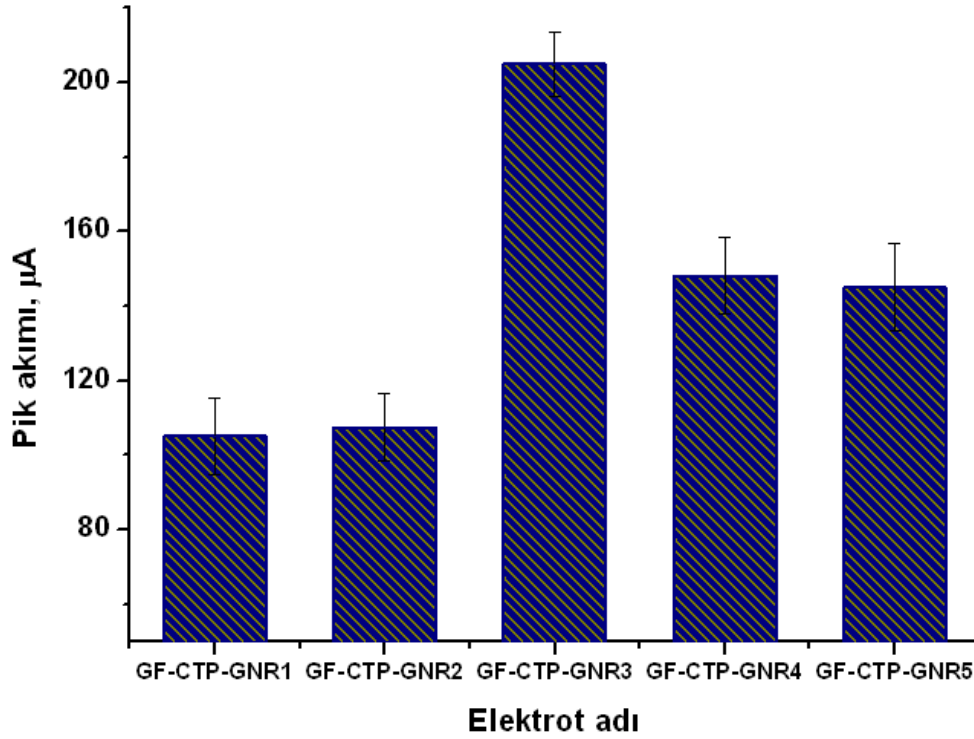


Şekil 4.25. 5 μM triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde sırasıyla %0,5, %0,75, %1,0, %1,25 ve %1,50 GNR dop edilerek hazırlanan GF-CTP-GNR1, GF-CTP-GNR2, GF-CTP-GNR3, GF-CTP-GNR4, GF-CTP-GNR5 elektrotlar üzerindeki CV voltamogramları ($V=200\text{ mV/s}$)

5 μM triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisine GNR dop edilerek hazırlanan GF-CTP-GNR1, GF-CTP-GNR2, GF-CTP-GNR3, GF-CTP-GNR4, GF-CTP-GNR5 elektrotlar üzerindeki anodik pik akımı değerleri sırasıyla $105,2 \pm 10,2$; $107,5 \pm 9,0$; $204,8 \pm 8,7$; $148,1 \pm 10,3$ ve $145,2 \pm 11,6$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.9. 5 μM triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde sırasıyla %0,5, %0,75, %1,0, %1,25 ve %1,50 GNR dop edilerek hazırlanan GF-CTP-GNR1, GF-CTP-GNR2, GF-CTP-GNR3, GF-CTP-GNR4, GF-CTP-GNR5 elektrotlar üzerindeki CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı değerleri

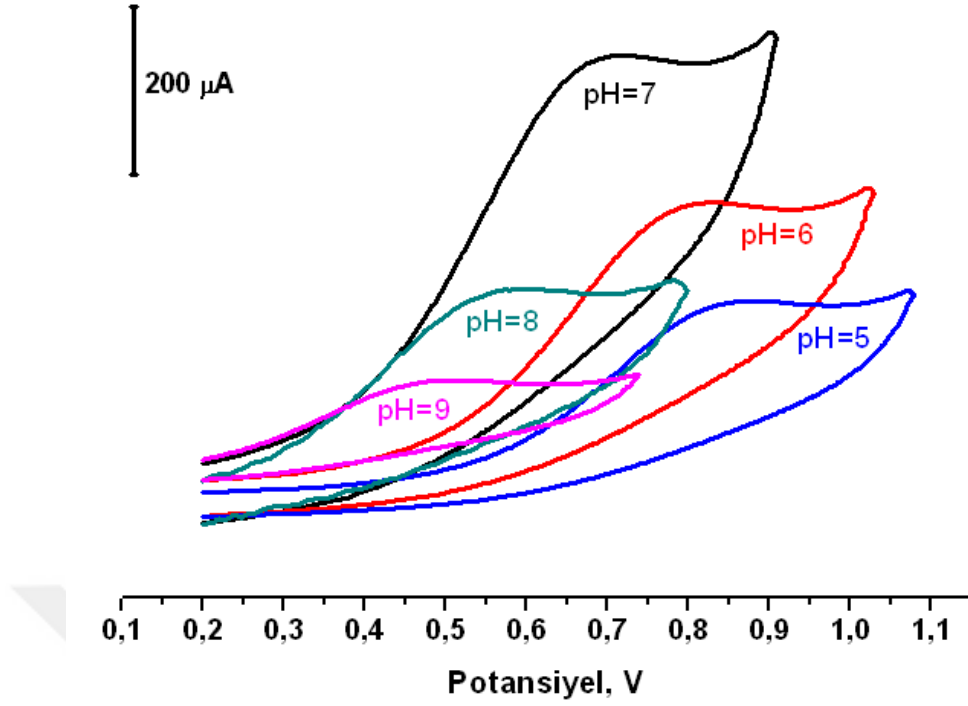
Elektrot adı	I_{pa} (μA)
GF-CTP-GNR1	$105,2 \pm 10,2$
GF-CTP-GNR2	$107,5 \pm 9,0$
GF-CTP-GNR3	$204,8 \pm 8,7$
GF-CTP-GNR4	$148,1 \pm 10,3$
GF-CTP-GNR5	$145,2 \pm 11,6$



Şekil 4.26. 5 μ M triklosanın (TCS) pH=7 PBS tampon çözeltisinde CV voltamogramlarından elde edilen pik akımı değerlerine karşı-elektrot isimleri grafiği

Şekil 4.25, Çizelge 4.9 ve Şekil 4.26'dan anlaşıldığı üzere, %1 GNR katkılı kömür katranı içeren cam fiber elektrotun (GF-CTPGNR3) triklosanın yükseltgenme elektron aktarımını katalizlediği anlaşılmıştır.

Üçüncü optimizasyon parametresi GF-CTP-GNR3 elektrot ile TCS tayininde kullanılacak çözelti ortamının pH'ının belirlenmesine yöneliktir. 5 μ M TCS GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli pH'lardaki (pH=5-9) PBS tamponuyla optimizasyonu için alınan voltamogramlar Şekil 4.27'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan elde edilen pH-pik akımı değişim değerleri Çizelge 4.10'da, pH-pik akımı grafiği Şekil 4.28'de verilmiştir.



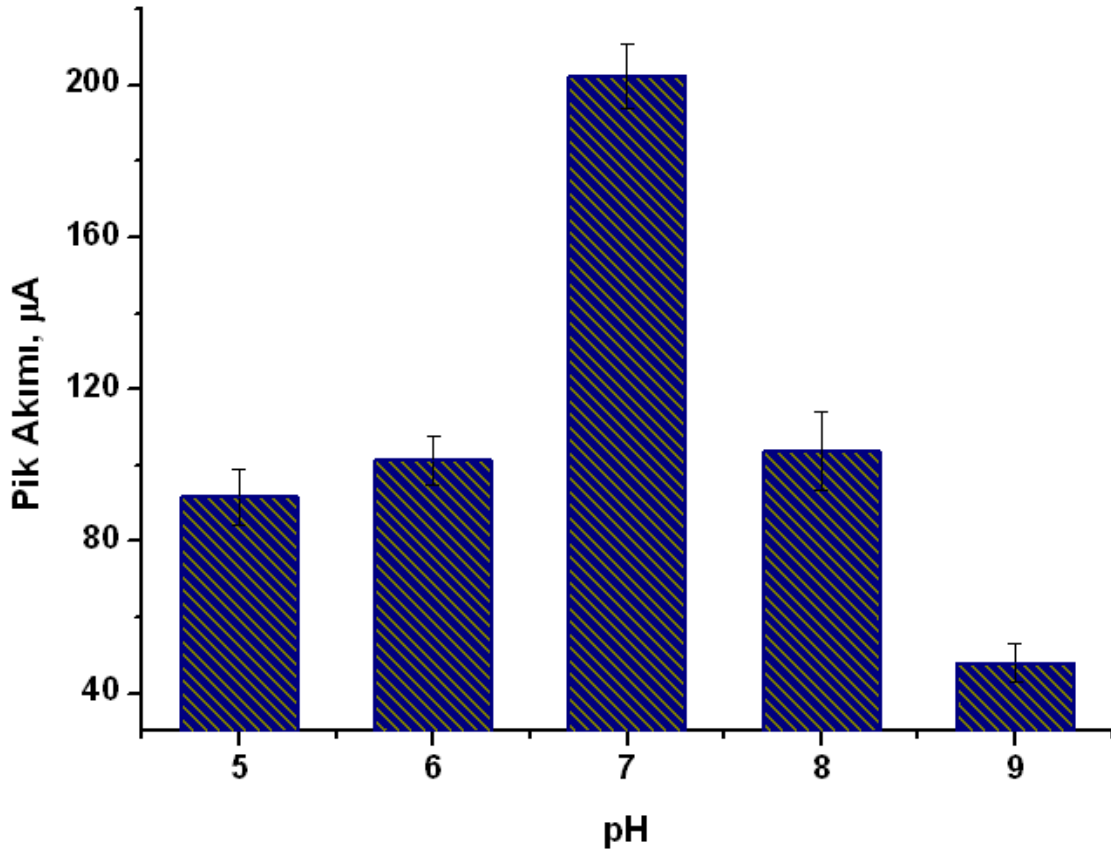
Şekil 4.27. 5 µM triklosanın (TCS) GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli pH'lardaki (pH=5-9) PBS tamponuyla optimizasyonu için alınan dönüşümlü voltamogramlar (V=200 mV/s)

Çizelge 4.10. 5 µM triklosanın (TCS) GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli pH'lardaki (pH=5-9) PBS tamponuyla optimizasyonu için alınan dönüşümlü voltamogramların anodik pik akımı değerleri

pH	I_{pa} (µA)
5,0	91,7±7,3
6,0	101,4±6,5
7,0	202,5±8,5
8,0	103,7±10,2
9,0	47,9±5,1

Triklosan tayini esnasında pH değerlerinin pik akımı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla pH 5-9 aralığındaki ölçümleri CV ile analiz edilmiştir. CV voltamogramları sonucu elde edilen pik akımları sırasıyla 91,7±7,3 µA, 101,4±6,5 µA, 202,5±8,5 µA, 103,7±10,2 µA ve 47,9±5,1 µA'dır. CV ölçümleri incelendiğinde TCS'ın yükseltgenme hızının en fazla olduğu pH, 7 olarak belirlenmiştir. Çünkü en büyük pik akımı 202,5 µA ile pH=7'de elde edilmiştir. pH değeri 7'nin üzerine çıkarıldığı anda TCS'ın anodik pik akım

değerinin azalmaya başladığı Şekil 4.28’den görülmektedir. Bu veriler ışığında triklosan tayininde elektoraktif türlerin en iyi katalizlenmesini sağlayan pH derişimi 7’dir.

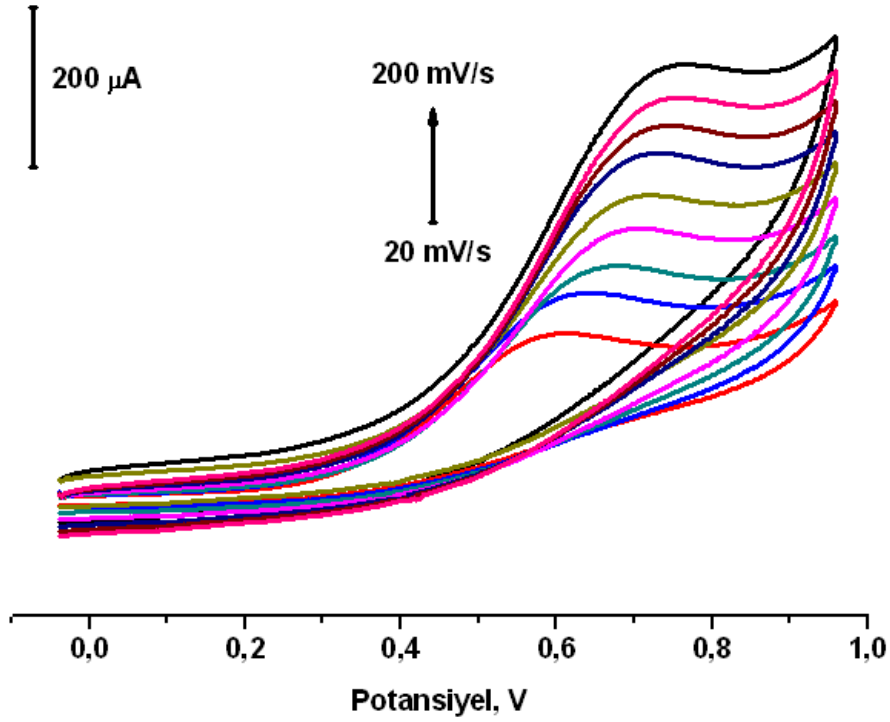


Şekil 4.28. 5 µM triklosanın (TCS) GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde dönüşümlü voltamogramların anodik pik akımı – PBS tamponu pH grafiğı

TCS tayininde ideal elektrot türü GNR katkılı olan elektrot, GNR miktarı %1 ve ortam pH’sı 7 olarak belirlendikten sonra, yük aktarım mekanizmasının difüzyon kontrollü olup olmadığı belirlenmiştir. Voltametrik tayinler, difüzyon kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlar ile mümkün olmaktadır. Difüzyon kontrollü elektrokimyasal reaksiyonları esas alan Randles-Sevick eşitliğı (Eşitlik 2.7)’ne göre, pik akımı, tarama hızı ile doğru orantılıdır.

TCS’nin voltametrik tayinlerde difüzyon kontrollü olup olmadığını anlamak için, pH=7 PBS tampon çözeltisine göre optimize edilen GF-CTP-GNR3 elektrot yüzeyinde çeşitli tarama hızlarında ($v=20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160$ ve 200 mV/s) 5 µM triklosanın (TCS) dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.29). Elde edilen tarama hızına karşı

pik akımı değerleri Çizelge 4.11’de ve tarama hızı-pik akımı grafiği Şekil 4.30’da verilmiştir.

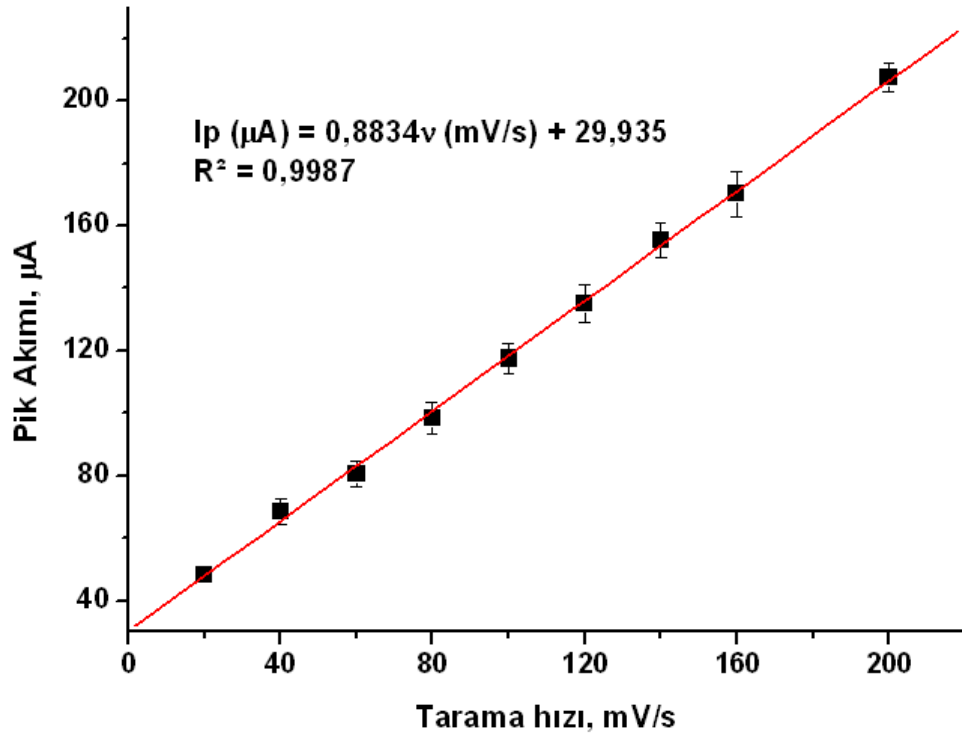


Şekil 4.29 5,0 µM triklosanın PBS (pH=7) çözeltisi içinde GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarındaki (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 ve 200 mV/s) dönüşümlü voltamogramları (CV)

Çizelge 4.11. 5 µM triklosanın PBS (pH=7) çözeltisi içinde GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarındaki (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 ve 200 mV/s) dönüşümlü voltamogramlarından (CV) elde edilen anodik pik akımı değerleri

Tarama hızı	Pik akımı (µA)
20	48,2±2,2
40	68,5±3,9
60	80,6±4,2
80	98,5±5,0
100	117,6±4,7
120	135,2±6,1
140	155,6±5,5
160	170,3±7,3
200	207,6±4,8

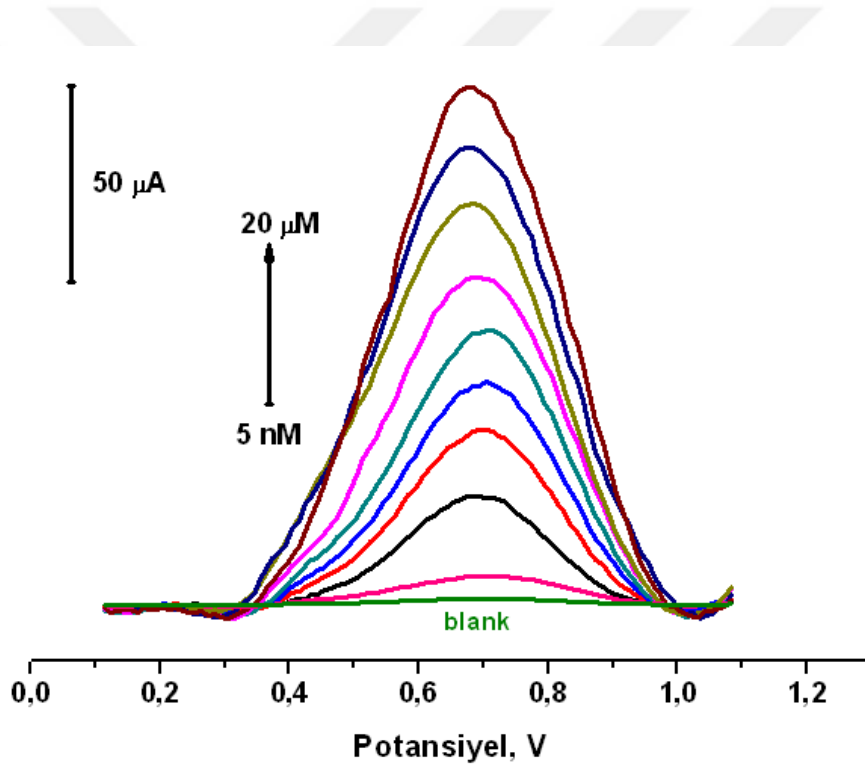
GF-CTP-GNR3 elektrotun pik akımı değerlerinin tarama hızına bağlılığını araştırmak amacıyla 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 ve 200 mV/s tarama hızı değerlerine karşılık gelen GF-CTP-GNR3 elektrotun pik akımı değerleri bulunmuştur. Elde edilen verilerin karşılaştırılması Çizelge 4.11’de yer almaktadır. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre tarama hızı arttıkça pik akımı da artmıştır. Bu durum tarama hızındaki artışın elektrot yüzeyinde biriken yük miktarını da artırdığını göstermektedir.



Şekil 4.30. 5,0 µM triklosanın PBS (pH=7) çözeltisi içinde GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde çeşitli tarama hızlarına (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 ve 200 mV/s) karşı dönüşümlü voltamogramlarından elde edilen pik akımı grafiği

Li ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada 1M Na₂SO₄ içerisinde farklı tarama hızlarında (5 mV/s – 50 mV/s) GNR elektrotların performansını değerlendirmek için dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri gerçekleştirmişlerdir. En yüksek tarama hızı olan 50 mV/s’de en yüksek pik akımını elde etmişlerdir. Elde edilen CV sonuçları doğrultusunda elektrot malzemesinin iyi bir tersinirliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir [47].

TCS'nin voltametrik tayininin mümkün olduğu ispatlandıktan sonra, kalibrasyon grafiği çalışması yapılmıştır. pH'sı 7,0 olan PBS tampon çözeltisi içinde 5nM-15µM (5 nM; 50 nM; 100 nM; 400 nM; 800 nM; 1,5 µM; 3,0 µM; 7,0 µM ve 15,0 µM) konsantrasyon aralığında hazırlanan triklosanın diferansiyel puls voltametrisi tekniği ile voltamogramları elde edilmiştir. Veriler değerlendirilerek konsantrasyona bağlı akım potansiyel voltamogramı, kalibrasyon grafiği elde edilmiş, kalibrasyon denklemi ve R^2 değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.31'de 5nM-15µM konsantrasyon aralığındaki triklosanın diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramı verilmiştir. Şekil 4.32'de kalibrasyon grafiği ve Çizelge 4.12'de kalibrasyon grafiği verileri verilmiştir. Ayrıca yöntemin regrasyon analizi sonucu Çizelge 4.13'de yer almaktadır.



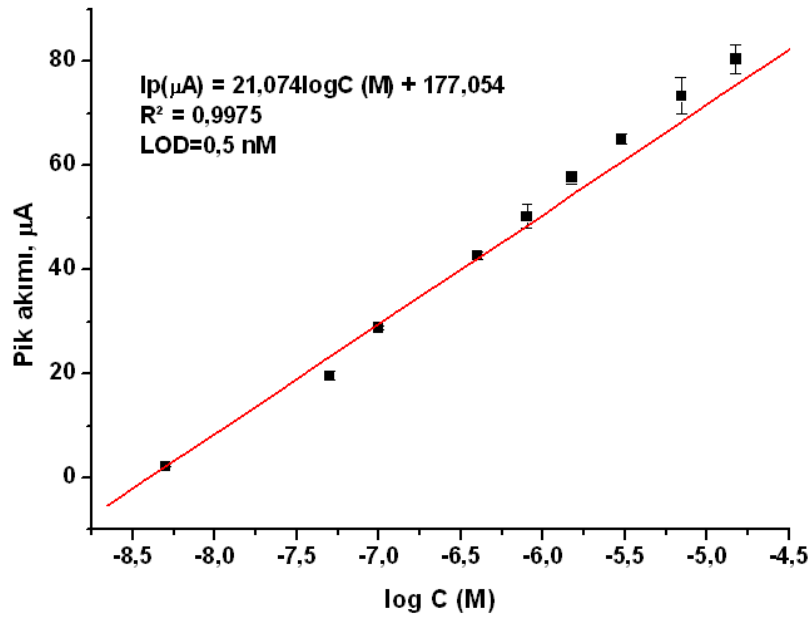
Şekil 4.31. 5 nM – 15 µM konsantrasyon aralığındaki triklosanın GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramı (puls genişliği 2 mV ve hızı 2 mV/s).

Çizelge 4.12. 5 nM – 15 µM konsantrasyon aralığındaki triklosanın GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde diferansiyel puls voltametrisi (DPV) voltamogramı sonuç değerleri

nM	log M	Ip (µA)	SD (µA)
5	-8,301	2,115	0,003
50	-7,301	19,554	0,823
100	-7,000	28,831	0,234
400	-6,398	42,654	0,721
800	-6,097	50,237	2,237
1500	-5,824	57,587	1,241
3000	-5,523	65,108	1,062
7000	-5,155	73,401	3,546
15000	-4,824	80,519	2,792

*N=5 elektrot analiz ortalaması

Pik akımının elektroaktif türün derişimine bağılılığı incelendiğinde derişim miktarı arttıkça pik akımında arttığı gözlenmiştir. Derişim miktarı arttıkça elektrotun katalizlediği elektroaktif tür miktarı da artmaktadır.



Şekil 4.32. 5 nM – 15 µM konsantrasyon aralığındaki triklosanın GF-CTP-GNR3 elektrot üzerinde diferansiyel puls voltametrisi (DPV) kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.13. Geliştirilen yöntemin regresyon analizi sonuçları

Regresyon Özelliği	Değeri
Regresyon Eşitliği	$I_p(\mu A) = 21,074 \log C (M) + 177,054$
Doğrusal Konsantrasyon Aralığı	5 nM – 15 μM
R^2	0,9975
LOD (S/N=3)	0,5 nM
LOQ	1,5 nM

Geliştirilen yöntemde alt tayin sınırı (LOD) 0,5 nM kantitatif tayin sınırı (LOQ) ise 1,5 nM olarak ölçülmüştür. Alt tayin sınırının düşük olması elektrotun daha düşük konsantrasyonlarda ölçüm yapabildiğini göstermektedir. Geliştirilen mevcut yöntem ile literatürde bulunan bazı yöntemlerin triklosan tayini bakımından karşılaştırılması Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Bu çalışmanın literatürde daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırması yapıldığında geliştirilen GF-CTP-GNR3 elektrotun daha geniş kalibrasyon aralığında daha düşük alt tayin sınırı elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.14. Çeşitli tekniklerle triklosan tayini için geliştirilen bazı sensörler ve özellikleri

Sensör	Kalibrasyon aralığı	LOD	Referans
Mercury electrode	2,5 $\mu g/L$ – 60 $\mu g/L$	1,9 $\mu g/L$	[100]
Screen-printed carbon electrode	1.2 μM –1.0 mM	1.2 μM	[101]
MWCNT	50 $\mu g/L$ – 1,75 mg/L	16,5 $\mu g/L$	[102]
nZnO–MWCNT/GC electrode	1,5 $\mu g/L$ – 2 mg/L	1,25 $\mu g/L$	[85]
CNDS-CS/GCE	2,9 $\mu g/L$ – 0,29 g/L	2,7 $\mu g/L$	[103]
CNTs/Fe ₃ O ₄ @P Py/Pd	2.247nM – 275,2 nM	1,417 nM	[83]
GF-CTP-GNR3	5 nM – 15 μM	0,5 nM	Bu çalışma

Geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinliği gün içi birbirinden bağımsız 5 seri olarak 50 ve 100 nM standart ile gün içi ve günler arası (ardışık 7 gün) olarak belirlenmiştir. Doğruluk ve kesinlik yüzde değerleri Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Yöntemin % Doğruluk ve % RSD değerleri

$$X_{\text{bulunan}} = X_{\text{ölçülen}} \pm S.D \quad (4.1)$$

$$\% \text{ RSD} = \frac{SD}{\bar{x}} 100 \quad (4.2)$$

$$\% \text{ Doğruluk} = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} 100 \quad (4.3)$$

bağıntıları ile hesaplanmaktadır [84]

Bu bağıntıda μ , çözeltinin içine eklenen değeri göstermektedir.

Çizelge 4.15. TCS için kesinlik ve doğruluk sonuçları (N=5)

Bulunan Değer, %RSD ve %Doğruluk		Eklenen (TCS)	
		50 (nM)	100 (nM)
Güniçi	Bulunan Değer	48,5±0,2	101,2±1,3
	%RSD	0,41	1,28
	%Doğruluk	-3,0	1,2
Günler arası	Bulunan Değer	51,3±0,4	98,9±2,1
	%RSD	0,78	2,12
	%Doğruluk	2,6	-1,1

% RSD ve % Doğruluk ≤ 5 olması elektrotun doğruluğunun ve kesinliğinin yüksek olduğunu ifade eder. Yapılan hesaplamalar sonucu %RSD 0,78 ve % doğruluk 2,6 çıkmıştır. Bu durum tez çalışması kapsamında geliştirilen elektrotun doğruluğunun ve kesinliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Geliştirilen yöntemle triklosan tayininde girişim etkisi yapması muhtemel bazı iyon ve moleküller denenerek sonuçları Çizelge 4.16'de verilmiştir. Girişim deneylerinde 60 μM Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- , Mn^{2+} , SO_4^{2-} , o-nitrofenol, dopamin, askorbik asit, Sitrik asit ve D-glikoz eklenmiştir. 5 μM triklosanın pik akımı % değişimleri takip edilerek iyon ve moleküllerin girişim etkileri hakkında bilgi edinilmiştir.

Çizelge 4.16. 5 µM Triklosana (TCS) bazı iyon ve moleküllerin girişim etkisi

İyon/molekül	Konsantrasyon (µM)	Pik akımı Değişimi (%)
Li ⁺	60	0,77
Na ⁺	60	1,24
K ⁺	60	0,85
Cl ⁻	60	1,09
Mn ²⁺	60	0,45
SO ₄ ²⁻	60	0,87
o-nitrofenol	60	4,47
dopamin	60	0,76
askorbik asit	60	-1,27
Sitrik asit	60	-0,63
D-glikoz	60	4,36

Çizelge 4.16 incelendiğinde triklosanın o-nitrofenol ve D-glikoz ile girişim yapma etkisinin yüksek çıktığı görülmektedir. Dolayısıyla ölçüm yapılacak gerçek numunede o-nitrofenol ve D-glikoz olması halinde triklosan tayinini olumsuz etkileyecektir. Geliştirilen yöntemde, gerçek numune analizi olarak çeşme suyu numuneleri (S1, S2, S3, S4, S5) kullanılmış olup 50nM, 100 nM ve 500 nM ve 100 nM triklosanın % geri kazanım değerleri Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Numunenin geri kazanımı,

$$\% \text{ Geri Kazanım} = 100 + \frac{x-\mu}{\mu} 100 \quad (4.4)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanmaktadır.

Çizelge 4.17. Çeşme suyu numunelerinden triklosanın geri kazanım değerleri (N=5)

Çeşme Suyu	Eklenen, nM	DPV, nM	Geri kazanım, %
S1	50	49,1	98,2
	100	101,4	101,4
	500	511,2	102,2
	1000	977,0	97,7
S2	50	48,7	97,4
	100	95,5	96,5
	500	486,2	97,2
	1000	1011,3	101,1
S3	50	51,9	103,8
	100	95,4	95,4
	500	487,2	97,4
	1000	1007,6	100,8
S4	50	50,9	101,8
	100	104,7	101,7
	500	496,2	99,2
	1000	973,5	97,4

Geri kazanım için 98,8 ile 103,6 aralığındaki değerler geri kazanımın iyi olduğunu göstermektedir. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen geri kazanım değerleri S1 numunesi için 97,7 ile 102,2, S2 numunesi için 96,5 il 101,1, S3 numunesi için 65,4 ile 103,8 ve S4 numunesi için 97,4 ile 101,8 aralığında çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar geri kazanımın yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum elektrotun çalışma performansının yüksek olması anlamına gelmektedir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında orijinal karbon malzemeler hazırlanmış ve bu malzemeler çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. GF içerisine sırasıyla CTP, CTP-MWCNT ve CTP-GNR eklenerek farklı yapılara sahip malzemeler oluşturulmuştur. Elde edilen bu malzemeler preslenerek disk elektrot haline getirilmiştir. Malzemelerin karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır.

Karakterizasyon sonucunda elde edilen XPS sonuçları malzemelerin yapısında ağırlıklı olarak C ve O elementlerinin bulunduğunu göstermiştir. MWCNT'lerin açılması ile elde edilen GNR'lerin GF-CTP ile birleşiminden oluşan GF-CTP-GNR örneğinin O yüzdesi en düşük çıkmıştır.

Numunelerin XRD karakterizasyonlarında ise, pik konumlarında kaymalar gözlenmiştir. Bu durum CNT'lerin boyutları, dayanıklı hale gelmesini sağlayan eğrilebilir yapısı ve nanotüpleri oluşturan grafen tabakalarının düzensiz istiflenmesinden kaynaklanmaktadır. Tüm malzemelerin Raman spektrumlarında D bandı gözlenmiştir. GF-CTP-GNR'nin I_D/I_G oranı diğer malzemelerden daha yüksek çıkmıştır. Bu durum GF-CTP-GNR'nin yapısının daha kusurlu olduğunu gösterir. GNR'nin MWCNT'den oksidasyon sonucu elde edilmesi yapısal kusurlar oluşturabilen bazı fonksiyonel grupların oluşmasına neden olmuştur.

Kömürün elde edilmesi esnasında yan ürün olarak ortaya çıkan kömür katranından faydalanılarak karbon elektrotlar geliştirilmiş ve bu elektrotların çeşme suyunda triklosan varlığını tayin etmedeki performansları araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sırasında triklosanın tampon çözeltilerinde GF, GF-CTP, GF-CTP-MWCNT ve GF-CTP-GNR1-5 numunelerinden elde edilen elektrot ölçümleri sonucu en iyi performans veren elektrotun GF-CTP-GNR3 olduğu tespit edilmiştir. MWCNT'lerin boylamasına açılması ile malzemenin yüzey alanının artması sonucu elektrokimyasal reaksiyonlar için daha fazla elektroaktif bölge oluşur ve bu durum elektrotların performansını artırır.

Çalışmanın devamında GF-CTP-GNR3 elektrotunun kullanılabilirliği ve devamlılığı test edilmiştir. Bu elektrotun devamlılığı ardışık 7 gün boyunca test edilmiş ve 50 kez kullanılmıştır ve anodik pik akımlarının ilk gün ölçülen akım sonuçlarına yakın değerler

verdiği gözlenmiştir. Bu durum elektrotun en az 7 gün ve ardışık 50 kez kullanılabileceğini göstermektedir.

Yapılan regresyon analizleri sonucunda elde edilen regresyon eşitliği $I_p(\mu A) = 21,074 \log C (M) + 177,054$ olarak bulunmuştur. 5nM-15 μM konsantrasyon aralığı için LOD değeri 0,5 nM ve LOQ değeri 1,5 nM olarak hesaplanmıştır.

Triklosanın gerçek numunede diğer iyon ve moleküllerle girişim etkisini test etmek için 5 μM triklosanın içerisine tek tek Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- , Mn^{+2} , SO_4^{-2} , o-nitrofenol, dopamin, askorbik asit, sitrik asit ve D-glikoz eklenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda askorbik asit ve sitrik asitin triklosana girişim etkisi düşükken, o-nitrofenol ve D-glikozun girişim etkisinin yüksek olduğu görülmüştür. Ölçüm yapılacak numunede bu maddelerin varlığı triklosan tayinini olumsuz etkileyebilir.

Dört farklı çeşme suyundan alınan gerçek numuneler üzerinde triklosan tayini yapıldığında geri kazanım değerlerinin yüksek çıktığı görülmüştür. Bu sonuç GF-CTP-GNR elektrotun triklosan tayininde kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bu çalışma çeşme suyunda bulunan triklosanın varlığının tayininin başarılı bir şekilde yapılabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda bu elektrotlarla günlük hayatta kullandığımız diğer numuneler içindeki triklosanın tayinini yapmak da mümkündür.

Malzemelerin XRD analizlerinin daha detaylı yapılması ve HRTEM ölçümlerinin yapıp diğer karakterizasyon yöntemleri ile uyumuna bakılması planlanmaktadır.

6. KAYNAKÇA

- [1] H. P. Schweizer, "Triclosan: A widely used biocide and its link to antibiotics," *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 202, no. 1, pp. 1–7, **2001**.
- [2] D. R. Orvos, D. J. Versteeg, J. Inauen, M. Capdevielle, A. Rothenstein, and V. Cunningham, "Aquatic toxicity of triclosan," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 21, no. 7, pp. 1338–1349, **2002**.
- [3] A. B. Dann and A. Hontela, "Triclosan: Environmental exposure, toxicity and mechanisms of action," *J. Appl. Toxicol.*, vol. 31, no. 4, pp. 285–311, **2011**.
- [4] X. Chen, J. L. Nielsen, K. Furgal, Y. Liu, I. B. Lolas, and K. Bester, "Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions," *Chemosphere*, vol. 84, no. 4, pp. 452–456, **2011**.
- [5] J. V. Rodricks, J. A. Swenberg, J. F. Borzelleca, R. R. Maronpot, and A. M. Shipp, "Triclosan: A critical review of the experimental data and development of margins of safety for consumer products," *Crit. Rev. Toxicol.*, vol. 40, no. 5, pp. 422–484, **2010**.
- [6] C. W. Levy, A. Roujeinikova, A. R. Stuitje, and A. Slabas, "The molecular basis of inhibition of enoyl reductase by triclosan," *Nature*, pp. 6–8, **2014**.
- [7] A. C. Used, B. Found, and I. N. Human, "Triclosan , a Commonly Used Bactericide Found in Human Milk and in the Aquatic Environment . Human Exposure - Posters," vol. 45, no. table 1, pp. 83–86, **2000**.
- [8] D. E. Latch, J. L. Packer, W. A. Arnold, and K. McNeill, "Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 158, no. 1, pp. 63–66, **2003**.
- [9] B. D. Kalyon and U. Olgun, "Antibacterial efficacy of triclosan-incorporated polymers," *Am. J. Infect. Control*, vol. 29, no. 2, pp. 124–125, **2001**.
- [10] D. Lin, Q. Zhou, X. Xie, and Y. Liu, "Potential biochemical and genetic toxicity of triclosan as an emerging pollutant on earthworms (*Eisenia fetida*)," *Chemosphere*, vol. 81, no. 10, pp. 1328–1333, **2010**.
- [11] W. Liu, S. Chai, A. Rahman, and U. Hashim, "Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes : A review on the past and recent developments," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2013**.
- [12] S. Singh *et al.*, "Functionalized carbon nanotubes: biomedical applications," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 7, pp. 5361–5374, **2012**.
- [13] R.L. Evans, "Carbon in Charge", *Science*, vol. 322, s.1338-1340, **2008**.
- [14] Q. Wang, X.H. Han, A. Sommers, Y. Park, C. T. Joen, A.Jacobi, "A review on application of carbonaceous materials and carbon", *International Journal of Refrigeration*, 35, pp. 7-26, **2012**.
- [15] R. E. Smalley, "Discovering the Fullerenes," vol. 69, no. 3, p. 89, **1996**.
- [16] R. Smalley, B. I. Yakobson, "The Future of The Fullerenes", *Solid State Communications*, vol. 107, pp.597-606, **1998**.

- [17] H. Kroto, "A Post-Buckminsterfullerene View Of Carbon Chemistry.," vol. 6, **1915**.
- [18] D. Mikociak, A. Magiera, G. Labojko, and S. Blazewicz, "Effect of nanosilicon carbide on the carbonisation process of coal tar pitch," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 107, pp. 191–196, **2014**.
- [19] T. Li, X. Liu, C. Wang, and H. Wang, "Structural Characteristics of Mesophase Spheres Prepared from Coal Tar Pitch Modified by Phenolic Resin," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 14, no. 5, pp. 660–664, **2006**.
- [20] G. Chollon, O. Siron, J. Takahashi, H. Yamauchi, K. Maeda, and K. Kosaka, "Microstructure and mechanical properties of coal tar pitch-based 2D-C / C composites with a filler addition," *Carbon N. Y.*, vol. 39, pp. 2065–2075, **2001**.
- [21] C. Díaz and C. G. Blanco, "NMR: A Powerful Tool in the Characterization of Coal Tar Pitch," *Energy & Fuels*, vol. 17, no. 4, pp. 907–913, **2003**.
- [22] S. A. Wise, B. A. Benner, G. D. Byrd, S. N. Cheder, R. E. Rebbert, and M. M. Schantz, "Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Coal Tar Standard Reference Material," *Anal. Chem.*, vol. 60, no. 9, pp. 887–894, **1988**.
- [23] J. Srenscek-Nazzal, U. Narkiewicz, A. W. Morawski, R. Wróbel, A. Gesikiewicz-Puchalska, and B. Michalkiewicz, "Modification of commercial activated carbons for CO₂adsorption," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 129, no. 3, pp. 394–401, **2016**.
- [24] IARC, "Chemical agents and related occupations," *IARC Monogr.*, vol. 100 F, pp. 111–133, **2010**.
- [25] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, **2001**.
- [26] A. Rochefort and P. Avouris, "Electrical and Mechanical Properties of Twisted Carbon Nanotubes," pp. 1–4, **1999**.
- [27] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes," *Nature*, vol. 382, no. 6586, pp. 54–56, **1996**.
- [28] K. Lipert, M. Ritschel, A. Leonhardt, Y. Krupskaya, B. Büchner, and R. Klingeler, "Magnetic properties of carbon nanotubes with and without catalyst," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 200, no. SECTION 7, pp. 6–10, **2010**.
- [29] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. C. Charlier, and E. Hernandez, "Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1823, pp. 2065–2098, **2004**.
- [30] J. X. C. Ao, X. H. Y. An, J. W. D. Ing, D. L. W. Ang, and L. U. Di, "Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes," vol. 71, no. 5, pp. 1339–1345, **2002**.
- [31] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, "Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes, *Annual Review*, vol. 34, pp.247-78, **2004**.
- [32] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, "Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes," *Nature*, vol. 391, no. 6662, pp. 62–64, **1998**.

- [33] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Physics of carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 883–891, **1995**.
- [34] S. Niyogi *et al.*, "Chemistry of single-walled carbon nanotubes," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1105–1113, **2002**.
- [35] Y.-K. Kwon and D. Tománek, "Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 58, no. 24, pp. R16001–R16004, **1998**.
- [36] H. Dai, "Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 12, pp. 1035–1044, **2002**.
- [37] A. Aqel, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, and A. Al-Warthan, "Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation," *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–23, **2012**.
- [38] Satoru Suzuki, *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*, **2013**.
- [39] R. S. at al. Ruoff, "Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 925–930, **1995**.
- [40] R. H. Baughman, "Carbon Nanotubes — the Route Toward," *Science (80-.)*, vol. 297, no. 787, pp. 787–792, **2002**.
- [41] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, L. Pan, and E. C. Dickey, "Individual single-walled nanotubes and hydrogels made by oxidative exfoliation of carbon nanotube ropes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 32, pp. 9761–9769, **2003**.
- [42] V. Datsyuk *et al.*, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 6, pp. 833–840, **2008**.
- [43] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, G. U. Sumanasekera, and A. A. Kuznetsov, "Carbon Nanotubes for Medical Applications," *Eur. Cells Mater.*, vol. 3, pp. 84–87, **2002**.
- [44] H. He, L. A. Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo, and C. Pham-Huy, "Carbon nanotubes: Applications in pharmacy and medicine," *Biomed Res. Int.*, vol. 2013, **2013**.
- [45] S. K. S. Kushwaha, S. Ghoshal, A. K. Rai, and S. Singh, "Carbon nanotubes as a novel drug delivery system for anticancer therapy: A review," *Brazilian J. Pharm. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 629–643, **2013**.
- [46] G. Liu, Y. Wang, Y. Hu, X. Yu, B. Zhu, and G. Wang, "Functionalized multi-wall carbon nanotubes enhance transfection and expression efficiency of Plasmid DNA in fish cells," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 17, no. 3, pp. 1–13, **2016**.
- [47] J. Li, S. Ye, T. Li, X. Li, X. Yang, and S. Ding, "Preparation of graphene nanoribbons (GNRs) as an electronic component with the multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)," *Procedia Eng.*, vol. 102, pp. 492–498, **2015**.
- [48] K. S. Novoselov *et al.*, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, **2005**.
- [49] S. Park and R. S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 217–224, **2009**.

- [50] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, **2007**.
- [51] R. K. Layek and A. K. Nandi, "A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 54, no. 19, pp. 5087–5103, **2013**.
- [52] A. T. Lawal, "Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 73, pp. 308–350, **2016**.
- [53] R. Faccio, P. A. Denis, H. Pardo, C. Goyenola, and Á. W. Mombrú, "Mechanical properties of graphene nanoribbons," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 28, **2009**.
- [54] M. A. Rafiee *et al.*, "Graphene nanoribbon composites," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7415–7420, **2010**.
- [55] U. Maitra, H. S. S. R. Matte, P. Kumar, and C. N. R. Rao, "Strategies for the Synthesis of Graphene, Graphene Nanoribbons, Nanoscrolls and Related Materials," *Chim. Int. J. Chem.*, vol. 66, no. 12, pp. 941–948, **2012**.
- [56] D. V. Kosynkin *et al.*, "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 872–876, **2009**.
- [57] X. B. Li, M. M. Rahman, G. R. Xu, and J. J. Lee, "Highly Sensitive and Selective Detection of Dopamine at Poly(chromotrope 2B)-Modified Glassy Carbon Electrode in the Presence of Uric Acid and Ascorbic Acid," *Electrochim. Acta*, vol. 173, pp. 440–447, **2015**.
- [58] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd edition, John Wiley&Sons Publisher, **2006**.
- [59] C. M. Elliott and R. W. Murray, "Chemically modified carbon electrodes," *Anal. Chem.*, vol. 48, no. 8, pp. 1247–1254, **1976**.
- [60] A. Dekanski, J. Stevanović, R. Stevanović, B. Ž. Nikolić, and V. M. Jovanović, "Glassy carbon electrodes," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 8, pp. 1195–1205, **2001**.
- [61] C. Canales, L. Gidi, and G. Ramírez, "Electrochemical Activity of Modified Glassy Carbon Electrodes with Covalent Bonds Towards Molecular Oxygen Reduction," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 10, pp. 1684–1695, **2015**.
- [62] G. M. Swain and R. Ramesham, "The Electrochemical Activity of Boron-Doped polycrystalline Diamond Thin Film Electrodes," *Anal. Chem.*, vol. 65, no. 4, pp. 345–351, **1993**.
- [63] E. Papis-Polakowska *et al.*, "X-Ray photoelectron spectroscopy-methodology and application," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 125, no. 4, pp. 1061–1064, **2014**.
- [64] A. J. Skip Schwoeble *et al.*, "Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) for the Surface Characterization of Gunshot Residue (GSR)," *Micros. Today*, vol. 19, no. 02, pp. 40–45, **2011**.
- [65] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy: Second Edition*. **2003**.
- [66] K. Janssens, *Section V Methods 4: Elemental Analysis*. **2003**.

- [67] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy-Methods and Applications*. **1994**.
- [68] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. **2005**.
- [69] J. Pickworth Glusker and K. N. Trueblood, "Crystal Structure Analysis," *Lect. Notes*, pp. 2–3, **1998**.
- [70] Y. Waseda, et al., *X-ray Diffraction Crystallography*, Springer, **2011**.
- [71] V. Accorngly and I. Boxes, *Principles of X-ray Diffraction*. **2006**.
- [72] N. Bureau, *Standard x-ray diffraction powder patterns*, vol. 178, no. 4525. **1956**.
- [73] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM, second edition*. **2016**.
- [74] E. Kim, E. Iroaga, and B. Murmann, "Brief Introduction to Scanning Electron Microscopy (SEM)," <Http://Cfamm.Ucr.Edu/Documents/Sem-Intro.Pdf>, no. i, pp. 35–37, **2004**.
- [75] W. Zhou, R. P. Apkarian, and Z. L. Wang, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy," *Scanning Microsc. Nanotechnol.*, pp. 1–40, **2007**.
- [76] S. Charurvedi and P. N. Dave, "Microscopy in Nanotechnology," *Curr. Microsc. Contrib. to Adv. Sci. Technol.*, pp. 14–16, **2012**.
- [77] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Fundamentals and Fundamentals and Applications*, vol. 8, no. c. **2015**.
- [78] C.-C. Khanna, Vinod Kumar, *Physical, chemical, and biological*. **2012**.
- [79] A. Piccoli, J. Fiori, V. Andrisano, and M. Orioli, "Determination of triclosan in personal health care products by liquid chromatography (HPLC).," *Farmaco*, vol. 57, no. 5, pp. 369–72, **2002**.
- [80] T. Liu and D. Wu, "High-performance liquid chromatographic determination of triclosan and triclocarban in cosmetic products," *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 489–494, **2012**.
- [81] R. Gao, X. Kong, F. Su, X. He, L. Chen, and Y. Zhang, "Synthesis and evaluation of molecularly imprinted core-shell carbon nanotubes for the determination of triclosan in environmental water samples," *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 52, pp. 8095–8102, **2010**.
- [82] H. Lu, H. Ma, and G. Tao, "Spectrophotometric determination of triclosan in personal care products," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 73, no. 5, pp. 854–857, **2009**.
- [83] J. Zheng *et al.*, "Fabrication of one dimensional CNTs/Fe₃O₄@PPy/Pd magnetic composites for the accumulation and electrochemical detection of triclosan," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 818, no. 2017, pp. 97–105, **2018**.
- [84] T. Wu, T. Li, Z. Liu, Y. Guo, and C. Dong, "Electrochemical sensor for sensitive detection of triclosan based on graphene/palladium nanoparticles hybrids," *Talanta*, vol. 164, no. December 2016, pp. 556–562, **2017**.

- [85] M. Moyo, L. R. Florence, and J. O. Okonkwo, "Improved electro-oxidation of triclosan at nano-zinc oxide-multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 209, pp. 898–905, **2015**.
- [86] M. Regiart *et al.*, "An ordered mesoporous carbon modified electrochemical sensor for solid-phase microextraction and determination of triclosan in environmental samples," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 232, pp. 765–772, **2016**.
- [87] H. Dai *et al.*, "Electrochemical detection of triclosan at a glassy carbon electrode modifies with carbon nanodots and chitosan," *Electrochim. Acta*, vol. 80, pp. 362–367, **2012**.
- [88] A. Zehtab Yazdi, E. P. L. Roberts, and U. Sundararaj, "On the possibility of electrochemical unzipping of multiwalled carbon nanotubes to produce graphene nanoribbons," *Mater. Res. Bull.*, vol. 80, pp. 243–248, **2016**.
- [89] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, and N. M. D. Brown, "High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 1, pp. 153–161, **2005**.
- [90] H. Murphy, P. Papakonstantinou, and T. I. T. Okpalugo, "Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 24, no. 2, pp. 715, **2006**.
- [91] Z. Zhang, L. Pfefferle, and G. L. Haller, "Comparing characterization of functionalized multi-walled carbon nanotubes by potentiometric proton titration, NEXAFS, and XPS," *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 6, pp. 856–863, **2014**.
- [92] P. Fu *et al.*, "Mechanism Study of Rice Straw Pyrolysis by Fourier Transform Infrared Technique," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 3, pp. 522–529, **2009**.
- [93] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. R. Diegelmann, and D. H. Fairbrother, "Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 1, pp. 24–36, **2011**.
- [94] X. Dong *et al.*, "A graphene nanoribbon network and its biosensing application," *Nanoscale*, vol. 3, no. 12, p. 5156, **2011**.
- [95] T. H. Vo *et al.*, "Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–8, **2014**.
- [96] X. Cheng, Q. Zha, X. Li, and X. Yang, "Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene," *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 12, pp. 1436–1441, **2008**.
- [97] J. P. Tessonnier, "Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 7, pp. 1779, **2009**.
- [98] A. Kaniyoor and S. Ramaprabhu, "A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene," vol. 032183, no. May, **2016**.
- [99] M. H. Yeh, *et al.* "Multiwalled Carbon Nanotube@Reduced Graphene Oxide Nanoribbon as the Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 118, pp. 16626-16634, **2014**.

- [100] A. Safavi, N. Maleki, E. Farjami, and F. A. Mahyari, "Simultaneous electrochemical determination of glutathione and glutathione disulfide at a nanoscale copper hydroxide composite carbon ionic liquid electrode," *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 18, pp. 7538–7543, **2009**.
- [101] P. Engineering, "Accept e d Preprint Accept e d Preprint," **2017**.
- [102] H. Dai, N. Franklin, and J. Han, "Exploiting the properties of carbon nanotubes for nanolithography," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 11, pp. 1508–1510, **1998**.
- [103] S. Baskoutas and G. Bester, "Transition in the optical emission polarization of ZnO nanorods," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 32, pp. 15862–15867, **2011**.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Serap AĞA
Doğum Yeri : İhsangazi
Medeni Hali : Bekar
E-posta : serapagaa@gmail.com
Adresi : Bademlik Mah. Elmalı Sok. Saygılı Apt. Keçiören/Ankara

Eğitim

Lise : Ilgaz Şehit Nizamettin Yaman Anadolu Lisesi (2009)
Lisans : Gazi Üniversitesi, Fizik Eğitimi A.B.D. (2014)
Yüksek Lisans : Gazi Üniversitesi, Fizik Eğitimi A.B.D. (2017)

Yabancı Dil ve Düzeyi : İngilizce, iyi

İş Deneyimi : -

Deneyim Alanları : -

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi: -

Tezden Üretilmiş Yayınlar: -

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar: -



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
NANOTEKNOLOJİ VE NANOTİP ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 26/06/2018

Tez Başlığı / Konusu: Elektrokimyasal Yöntemle Grafen Nanoşerit Esaslı Cam Fiber-Karbon Platform Üzerinde Trikloran Tayini

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 110 sayfalık kısmına ilişkin, 26/06/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5 'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Adı Soyadı: Serap AĞA

Öğrenci No: N14320510

Anabilim Dalı: Nanoteknoloji ve Nanotip

Programı:

Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

Tarih ve İmza

26.06.2018

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. F. Betül KAYNAK

(Unvan, Ad Soyad, İmza)